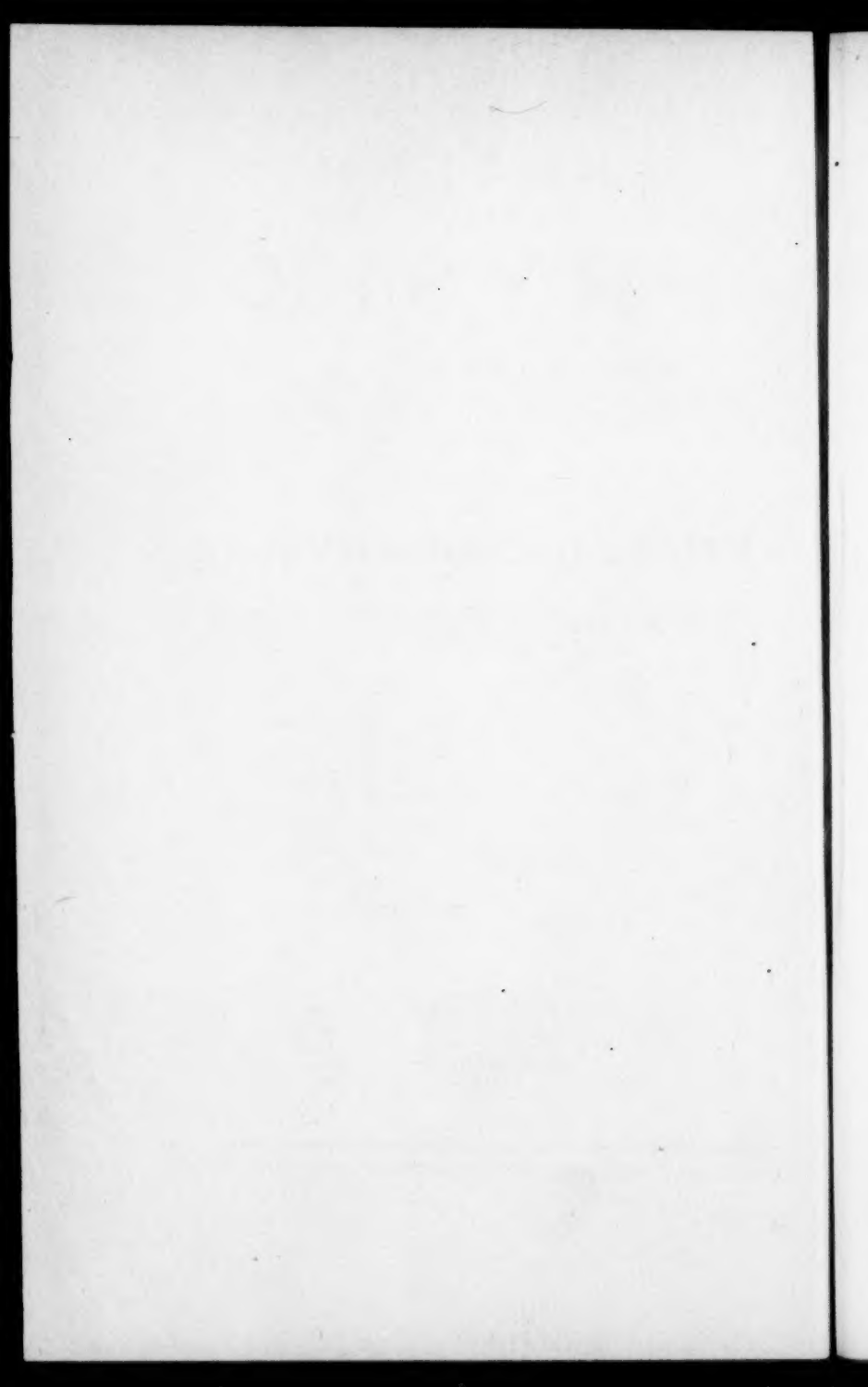


ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 83



ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 83

DER GANZEN REIHE 388. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT NEUN TAFELN



I 9 2 7

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

General
Harr.

Inhalt

Vierte Folge. Band 83

Neuntes Heft

Seite

1. W. Wien. Die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie. (Hierzu Tafel I) 1
2. W. Wien. Über Einwirkungen auf Schumannplatten im Vakuumspektrographen bei der Beobachtung von Kanalstrahlen 19
3. Heinrich Schilling. Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur) 23
4. W. Busse. Über die Natur der Phosphorionisation. II . . . 80
5. G. Borelius. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen 121
6. Hans Schiller. Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken 137

Redaktionsschluß am 23. Mai 1927

Zehntes Heft

1. Ivar Waller. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien 153
2. Udo Adelsberger. Über Hysteresiswärme und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern. (Hierzu Tafel II.) . 184
3. Ferdinand Schmidt. Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore 213
4. G. v. Gleich. Veränderliche Elementarladung 247
5. W. Thomas. Schalldruck auf resonierende Körper 255
6. Richard Kolisko. Die Erdschvibration eine Folge der Sonnentätigkeit 284
7. Hans Kerschbaum. Über Messungen der Leuchtdauer der Atome. (Hierzu Tafel III.) 287
8. A. March. Eine Ableitung des Gesetzes von Wiedemann-Franz aus dem zweiten Hauptsatz 296
9. H. Diesselhorst. Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen 303

Redaktionsschluß am 8. Juni 1927

Elftes Heft

Seite

1. J. Malsch und M. Wien. Über eine Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen 305
2. Max Wien. Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten 327
3. Heinz Pelzer. Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre 362
4. Martin Knudsen. Das Hitzdrahtmanometer 385
5. W. Kast. Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols 391
6. W. Kast. Röntgenuntersuchungen an festem kristallinischem und anisotropflüssigem para-Azoxyanisol. (Hierzu Taf. IV u. V.) 418
7. R. Pechhold. Untersuchung einiger wäßriger Elektrolytlösungen nach der Fürthschen Ellipsoidmethode 427

Redaktionsschluß am 16. Juni 1927

Zwölftes Heft

1. Max Trautz. Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_p an Gasen 457
2. Marin Katalinić. Stehende Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes. (Hierzu Taf. VI.) 498
3. Fritz Kirchner. Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. (2. Mitteilung.) 521
4. R. Seeliger und M. Reger. Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalles 535
5. Fr. Klingelfuss. Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion. II. Mitteilung: Bestimmung der Ionisierungszahlen α — β und $(n_1 v)_0$ aus der Elektrodenfunktion 565
6. Carl Hummel. Über die durch einen Prismensatz erzeugten Interferenzstreifen. (Hierzu Tafel VII.) 575

Redaktionsschluß am 28. Juni 1927

Dreizehntes Heft

1. Friedrich Möglich. Beugungserscheinungen an Körpern von ellipsoidischer Gestalt 609
2. W. Pospišil. Über die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht 735

Redaktionsschluß am 11. Juli 1927

Vierzehntes Heft

Seite

1. Hans Pfenninger. Über die Polarisierung von Lichtwellen am metallischen Kreiszylinder 753
2. Martin Knudsen. Thermischer Molekulardruck in Röhren 797
3. W. Steubing. Über den Dopplereffekt in Wasserstoff-Kanalstrahlen und die Balmerreihe 822
4. Theodor SEXT. Zur Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung 835
5. Fritz Wolf. Eine Präzisionsmessung von e/m_0 nach der Methode von H. Busch 849
6. Karl Wolf. Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Wasserdampf bei niederen Drucken 884
7. T. Engset. Berichtigung zum Aufsatz: „Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen.“ (Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen.) . 903
8. Karl Bechert. Über die Eigenwerte der wellenmechanischen Randwertaufgaben 905

Redaktionsschluß am 20. Juli 1927

Fünfzehntes Heft

1. Willy Bennowitz. Die Variation der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen beim Entgasungs- und Gasbeladungsprozeß an Palladium und Platin 913
2. Herbert Lenz. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes im Diamanten 941
3. E. Schrödinger. Energieaustausch nach der Wellenmechanik 956
4. Fritz Kirchner. Über den Comptoneffekt an gebundenen Elektronen und einige andere Beobachtungen an Nebelkammeraufnahmen harter Röntgenstrahlen in Argongas. (Hierzu Tafel VIII) 969
5. W. v. Ignatowsky. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. Erwiderung an Hrn. F. Kottler 977
6. M. J. O. Strutt. Stromverdrängung in rechteckigen Leitern. 979
7. Franz Wolf. Über die Elektronengeschwindigkeiten beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt 1001
8. Georg Joos. Zur Theorie des Isotopeneffekts in Linienspektren 1054

Redaktionsschluß am 9. August 1927

Sechzehntes Heft

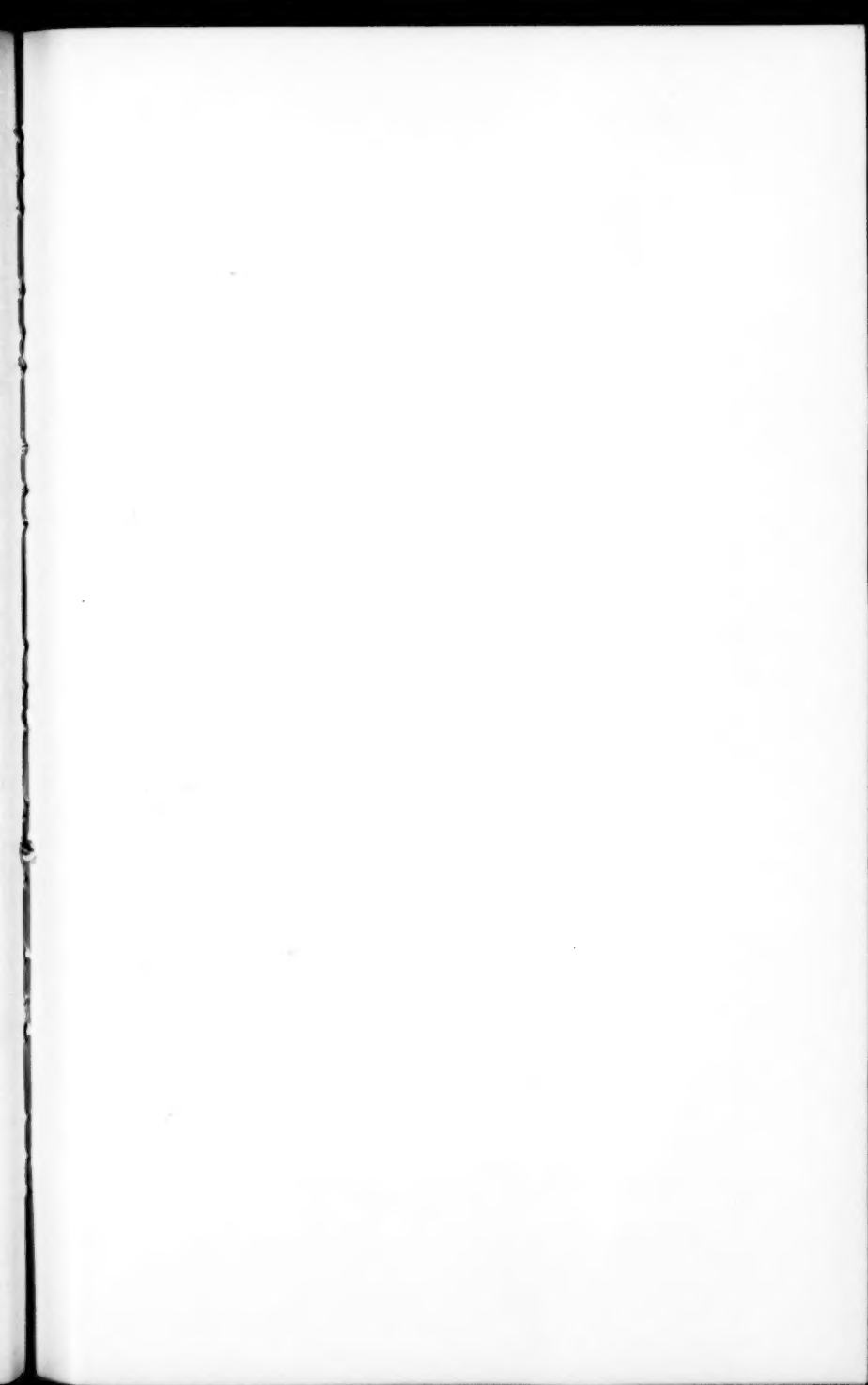
1. Ernst Brüche. Wirkungsquerschnitt und Molekülbau. (Danziger Habilitationsschrift.) 1065
2. Carl Ramsauer. Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlenstoffmoleküle gegenüber langsamen Elektronen 1129

	Seite
3. L. Sokolow. Eine Präzisionsmethode zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr schnellen Schwingungen	1136
4. Annelise Schrammen. Die Hyperfeinstruktur der Terme des Cadmiumspektrums. (Hierzu Tafel IX)	1161
5. W. Kast. Eine Berichtigung „Über den Aufbau der nematischen Schmelzen“	1200
6. Adolf Smekal. Über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen	1202
7. Alfons Bühl. Über wasserfallelektrische Wirkung an Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte	1207

Redaktionsschluß am 25. August 1927

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	W. Wien
„ II.	U. Adelsberger
„ III.	H. Kerschbaum
„ IV und V.	W. Kast
„ VI.	M. Katalinić
„ VII.	C. Hummel
„ VIII.	F. Kirchner
„ IX.	A. Schrammen





Pierre Simon Laplace
gest. 5. März 1827

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Die Leuchtdauer
der ultravioletten Wasserstoffserie;
von W. Wien*

(Hierzu Tafel I)

Nachdem mit der Methode der Kanalstrahlen, die plötzlich in ein hohes Vakuum treten, die Leuchtdauer einer Reihe von Spektrallinien gemessen werden konnte, erschien es namentlich auch im Hinblick auf die beginnenden theoretischen Ansätze wünschenswert zu sein, die einfachste aller Serien, die ultraviolette Wasserstoffserie zur Beobachtung heranzuziehen. Allerdings war von vornherein klar, daß es nicht möglich sein würde, die bisher entwickelten Methoden, welche die Messung der Leuchtdauer ohne beträchtliche Schwierigkeiten gestatten, unmittelbar anzuwenden. Schon die erste Frage, ob die Intensitäten der ultravioletten Wasserstoffserie in den Kanalstrahlen ausreichen würde, um die Messungen bei erträglichen Belichtungszeiten durchzuführen, konnte ohne Vorversuche nicht ohne weiteres bejaht werden. Aber selbst wenn die Intensität keine Schwierigkeiten bereiten würde, wie es sich tatsächlich gezeigt hat, war nicht von vornherein klar, wie sich die Messung der Intensität gestalten würde, da alle gewöhnlichen Methoden bei der Anwendung des Vakuumspektrographen versagen mußten. So ist denn schließlich das Ziel auch erst nach recht langwierigen Vorversuchen erreicht worden.

1. Der Apparat

Als Apparat diente ein Vakuumspektrograph nach den üblichen von Lyman ausgebildeten Vorbildern, der aus einem Messingrohr von ungefähr 120 cm Länge, 20 cm äußerem Durchmesser und 1,5 cm Wandstärke bestand. An dem einen Ende war der Tisch angebracht, auf dem sich das Gitter befand, das von dem National Laboratory in London geteilt und durch die Firma A. Hilger bezogen war. Die Brennweite des

Gitters beträgt 100 cm, die Dispersion im Mittel bei annähernd gleichem Abstand von Spalt und Bild vom Gitter 16,4 Å.-E. auf 1 mm. Diese Dispersion ist veränderlich, da beim Drehen des Gitters, um die verschiedenen Spektralbereiche auf die photographische Platte zu bekommen, der Abstand der Platte vom Gitter geändert werden muß. Der Plattenhalter war deshalb auf einen Schlitten aufgesetzt, der durch einen Trieb verschoben werden konnte. — Der Plattenhalter konnte gegenüber der Verbindungslinie mit dem Gitter gedreht und außerdem sich selbst parallel verschoben werden, um verschiedene Aufnahmen auf dieselbe Platte zu bekommen. Abweichend von der üblichen Anordnung, bei der die Platte in der Richtung senkrecht zum Spektrum verschoben wird, mußte hier die Verschiebung in der Richtung des Spektrums vorgenommen werden, weil die Krümmung des Spektrographenrohrs in der Vertikalen nur ganz kleine Verschiebungen gestattet hätte. Da es sich bei den Messungen nur immer um wenige Linien auf der Platte handelte, erfüllte diese Art der Verschiebung ihren Zweck, sie würde jedoch für linienreiche Spektren unbrauchbar sein. Diese Plattenverschiebung mußte von außen her vorgenommen werden können und erfolgte durch Litzen, die durch einen Schliff aufgewickelt wurden und die Plattenhalter heranzogen, während er durch eine Feder wieder zurückgeschoben wurde.

Das Gitter konnte geneigt und gedreht werden. Die Drehung um eine vertikale Achse konnte vom Beobachtungsende des Spektrographen durch einen Trieb erfolgen. Die Justierung des Gitters und der Platte erfolgte zunächst mit Hilfe eines mit Quecksilberlicht beleuchteten Spalts im sichtbaren Gebiet.

Am Gitterende wurde das Spektrographenrohr durch einen übergreifenden Deckel von 3 cm Dicke und Rippenverstärkungen geschlossen und mit Pizein gedichtet. Bei den großen Dichtungsflächen wurde der Apparat bei größeren Temperaturschwankungen undicht und mußte neu gedichtet werden. Das Beobachtungsende des Rohrs war durch einen aufgelöteten Messingring verstärkt und abgeschliffen. Gegen die Schlifffläche wurde ein abgeschliffener Deckel mit Rippenverstärkungen gedrückt und mit Schrauben festgehalten. Zum

Abdichten wurde Hahnfett verwendet. Diese Dichtung hat sich auch bei dem hohen Vakuum, das im Spektrographen erreicht wurde (0,0003—0,001 mm Hg), bewährt.

In der Mitte des Spektrographenrohrs war ein Messingrohr von ungefähr 2,5 cm lichte Weite eingelötet, das zur Stahldiffusionspumpe führte.¹⁾ Ein zweites engeres Ansatzrohr führte zum MacLeod-Manometer, ein drittes gestattete verschiedene Gase in den Spektrographen zu leiten.

Seitlich in das Spektrographenrohr wurde das Kanalstrahlrohr eingeführt (Fig. 1). Die Kanalstrahlen gehen durch die Kathode *K*, fallen auf den engen Spalt *S*, und gehen durch diesen in das hohe Vakuum. Dieser Kanalstrahl wird durch das Gitter auf der photographischen Platte abgebildet. Ein großer Vorteil liegt darin, daß der Kanalstrahl ein für allemal gegenüber dem Gitter eine feste Lage hat. Der ganze Apparat ist von Hrn. Werkmeister Hörtensteiner in sehr präziser Weise fertiggestellt worden, wofür ich ihm auch hier meinen Dank ausspreche.

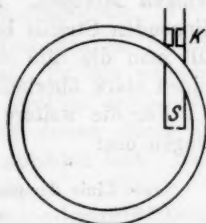


Fig. 1

2. Die photographischen Platten

Für die Beobachtung der ultravioletten Wasserstoffserie konnten nur Schumannplatten in Betracht kommen. Die benutzten Platten wurden von der Firma A. Hilger in London geliefert und bewährten sich im ganzen gut. Die Empfindlichkeit reichte völlig aus, die Entwicklung und sonstige Behandlung machte keine Schwierigkeiten, nur ganz selten löste sich beim Wässern die Schicht ab. Ein Übelstand vieler Platten war, daß die Schicht viele Löcher aufwies und bei andern war die Schicht ungleichmäßig.

Als Entwickler wurde ein Glycinentwickler verwendet.

3. Die Aufnahme der ultravioletten Wasserstoffserie

Nach einigen Justierungsversuchen machte es keine Schwierigkeiten die ultraviolette Wasserstoffserie auf den

1) Auch diese Arbeit wäre ohne die Gaedeschen Pumpen nicht ausführbar gewesen.

Schumannplatten zu erhalten. Wie auch bei der Balmerreihe erhält man bei einem Druck von etwa 0,001 mm Hg im Spektrographen nur die ultraviolette Wasserstoffserie ohne irgendwelche anderen Linien. Selbst wenn die beiden ersten Linien der Serie bereits weit überbelichtet sind, erscheint keine Spur irgendeiner andern Linie. Vgl. Fig. 2, Taf. I. Die erste Linie erhält man bereits bei einer Belichtungszeit von wenigen Minuten. Nach 30 Min. ist der Beginn des abklingenden Strahls bereits überbelichtet. Nach 6 Stunden erhält man die fünf ersten Linien der Serie, davon die ersten beiden stark überbelichtet.

Für die weitere Darstellung führe ich folgende Bezeichnungen ein:

	Bezeichnung	Wellenlänge
Erste Linie der Serie . . .	H_{α}	1215,68
Zweite " " " . . .	H_{β}	1025,7
Dritte " " " . . .	H_{γ}	972,5
Vierte " " " . . .	H_{δ}	949,8
Fünfte " " " . . .	H_{ϵ}	937,8

4. Störungen

Schon bei den ersten Aufnahmen zeigten sich Störungen, die bis jetzt noch nicht ganz geklärt sind und deren Erforschung weiterer Versuche bedarf. Wenn die Kanalstrahlen in den Vakuumspektrographen eindringen, so schleierten die photographischen Platten stark, auch wenn eine direkte Einwirkung der Strahlen ausgeschlossen war. Um diese Störung zu verringern, wurden die Kanalstrahlen in einem Schutzzyylinder aus Messing aufgefangen, in den vorn ein Spalt geschnitten war, durch den das Licht von dem Kanalstrahl zum Gitter gelangen konnte. Um diesen ersten Schutzzyylinder wurde noch ein zweiter gelegt. Beide waren unten geschlossen. Zwischen diese Zylinder und die photographische Platte wurde noch ein Metallschirm gesetzt. Trotz des dreifachen Schutzes gelang es nicht, die Schleierwirkung auf die Platten vollständig zu beseitigen. Nur wenn die Kanalstrahlen in hohes Vakuum traten und dann ungestört bis zum Boden des Schutzzyinders verliefen, waren mehrstündige Belichtungen ohne Schleierwirkung möglich. Schon bei einem Druck von 0,01 mm Hg des Wasserstoffs im Spektrographen war die Platte nach einständiger Belichtung nach der normalen Entwicklung voll-

kommen schwarz, so daß keine Einzelheiten mehr erkennbar waren, wenn die Kanalstrahlen auf eine Metallplatte fielen, so daß reflektierte Lichtstrahlen durch den Spalt des Schutz-
zylinders austreten konnten.

Bei dreistündiger Belichtung unter diesen Bedingungen ergab sich die vollständige Schwärzung der Platte auch bei dem niedrigen Druck von 0,001 mm. Wird eine Metallplatte unter 45° geneigt in den Kanalstrahl gebracht, so zeigten sich die Wasserstofflinien sehr stark an der Auftreffstelle.

Sie rühren von einer Reflexion der Lichtstrahlen her, die longitudinal aus dem Kanalstrahl kommen. Es läßt sich dies nachweisen, wenn man diese reflektierten Strahlen durch einen sehr feinen Spektrometerspalt gehen und diesen durch das Gitter auf der photographischen Platte abbilden läßt. Dann zeigt sich die normale Dopplerverschiebung.

Die an Metallflächen beobachtete Reflexion der ultravioletten Wasserstoffserie ist fast vollkommen zerstreut. Polierte Flächen verlieren ihre Politur in kürzester Zeit unter der Wirkung der auftreffenden Kanalstrahlen. Auch bei streifendem Einfall ist die Intensität des senkrecht reflektierten Lichts beträchtlich, wie später gezeigt werden wird (vgl. S. 11).

Ob dieses Licht der ultravioletten Wasserstoffserie, das zum Gitter reflektiert wird, noch eine Streuung an den Gasresten im Spektrographen erfährt und auf diese Weise die Schleier auf den Platten bewirkt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Auch ohne irgendeine reflektierende Metallfläche trat bei Wasserstoffkanalstrahlen und einem Sauerstoffdruck von 0,01 mm Hg eine vollständige Schwärzung der Platte ein. Es ist fraglich, ob Streuung auch bei Wasserstoff bei so niedrigen Drucken in irgend erheblichem Maße eintreten kann. Nach den Beobachtungen von Lyman¹⁾ absorbiert Wasserstoff in einer Länge von 0,91 cm bei Atmosphärendruck nicht merklich. Auf einem Wege von 200 cm dürfte daher Wasserstoff von 3 mm Druck noch nicht merklich absorbieren. Indessen hat Lyman nicht nur mit der ultravioletten Wasserstoffserie gearbeitet. Er gibt an, daß die Geisslersche Röhre mit Wasserstoff gefüllt, aber durch Kohlen-

1) Th. Lyman, *Astrophys. Journ.* 27. Nr. 2. März 1908.

wasserstoffe ein linienreiches Spektrum ausgesandt habe. Da außerdem zwei Flußspatfenster zu durchdringen waren, so ist es fraglich, ob bei diesen Versuchen überhaupt die ultraviolette Wasserstoffserie mitgewirkt hat (vgl. S. 7). Man wird daher die Möglichkeit zugeben müssen, daß die ultraviolette Wasserstoffserie in Wasserstoff selbst zerstreut wird, obwohl an eine Resonanzstrahlung nicht zu denken ist, weil die Serie dem Atom zukommt, das Gas aber aus Molekülen besteht. Tatsächlich ist die Schleierwirkung auf die photographische Platte unter sonst gleichen Bedingungen am stärksten im Sauerstoff, dann im Wasserstoff und am geringsten in Stickstoff. Nach Lyman soll Sauerstoff am stärksten absorbieren, dann Stickstoff in noch merklichem Betrage.

Lyman¹⁾ gibt an, daß die Schumannstrahlen in Luft starke Ionisierung hervorrufen, ob dies auch in Wasserstoff eintritt, geht aus seinen Versuchen nicht hervor.

Es läßt sich daher nicht sicher sagen, ob die beobachteten Schwärzungen der photographischen Platte nur von der ultravioletten Wasserstoffserie und ihrer Zerstreuung in den Gasresten herrühren oder ob die in den Vakuumspektrographen eintretenden Kanalstrahlen noch eine besondere Strahlenart auslösen.

J. J. Thomson²⁾ hat bekanntlich angegeben, daß Kanalstrahlen, die auf eine Metallplatte fallen, eine besondere Strahlenart erregen und daß es nur die geladenen Teilchen sind, welche diese Wirkung hervorrufen. Wie weit solche Strahlen hier mitgewirkt haben, kann erst durch eine besondere Untersuchung entschieden werden.

5. Intensitätsmessungen

Die besprochenen Störungen bewirkten, daß lange Belichtungszeiten in den meisten Fällen mit störenden Schleierwirkungen auf die photographischen Platten verbunden waren. Allerdings brauchten solche Schleier nicht immer störend zu sein, aber wenn der Schleier eine gewisse Grenze überschritt, wurde die Schwärzung so stark, daß die Genauigkeit der photometrischen Messung beeinträchtigt wurde.

1) Th. Lyman, *Astrophys. Journ.* 28. Nr. 1. S. 56. Juli 1908.

2) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 28. S. 620. 1914.

Während die Aufnahme des abklingenden Kanalstrahls im Gebiet der ultravioletten Wasserstoffserie an sich keine Schwierigkeit machte, war es um so schwieriger Intensitätsmessungen auszuführen. Daß der Astigmatismus des Gitters nicht in Betracht kam, wurde durch Abbildung eines punktförmigen Spaltstückes festgestellt.

Eine Aufnahme der Abklingung von H_α zeigt Fig. 3, Taf. I.

Man sieht auf den ersten Blick, wenn man den Schwärzungsabfall mit dem einer abklingenden Balmerlinie vergleicht (Fig. 4, Taf. I), daß die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie erheblich kürzer ist. Für die wirkliche Messung der Abklingungskonstante ist jedoch eine Intensitätsmessung nicht zu umgehen.

Die sonst bei den Messungen der Abklingung gebrauchte Methode, einen Absorptionskeil anzuwenden, war nicht anwendbar, weil es mir nicht möglich war, irgendein Material aufzufinden, das die ultraviolette Wasserstoffserie hindurchläßt.

Zwar gibt Lyman¹⁾ an, daß zwei von der Firma Zeiss in Jena bezogene Flußspatplatten H_α noch gerade durchgelassen hätten, wenn auch sehr geschwächt. Auch Sigmund W. Leifson²⁾ teilt mit, daß seine Flußspatfenster die Linie H_α noch gerade durchgelassen hätten.

Alle von mir untersuchten Flußspatplatten zeigten diese Eigenschaft aber nicht. Keine von ihnen ließen auch nur eine Spur der ultravioletten Wasserstoffserie hindurch. Auch die sonst üblichen Methoden der Lichtschwächung waren nicht anwendbar. Weder Entfernungsänderungen, noch Drahtnetze konnten in dem Vakuumspektrographen in Frage kommen. Auch die Benutzung eines rotierenden Sektors verbot sich von selbst. Die Anwendung dieses Hilfsmittels für die Lichtschwächung ist schon für das sichtbare Gebiet an Bedingungen gebunden, die erst jedesmal geprüft werden müssen und die Anwendungsmöglichkeiten stark einschränken. Ihn im Schumanngebiet anzuwenden, würde zunächst jeder experimentellen Rechtfertigung entbehren. Es blieb daher nichts anderes übrig als die Schwächung der Lichtquelle selbst, nämlich des Kanalstrahls vorzunehmen.

1) Th. Lyman, *Astroph. Journ.* 23. Nr. 3. April 1906.

2) Sigmund W. Leifson, *Astroph. Journ.* 53. Nr. 2. März 1926.

Der erste Versuch ging dahin, den aus dem engen Spalt austretenden Kanalstrahl auf eine schräge Platte fallen zu lassen, so daß allmählich einzelne Teile fortgeschnitten werden. Diese Methode hätte den Vorteil gehabt, ähnlich wie der Absorptionskeil zu wirken und eine berechenbare Schwächung unabhängig von der Unveränderlichkeit der Stärke des Kanalstrahls zu ermöglichen. Sie scheiterte jedoch an der diffusen Reflexion an jeder festen Oberfläche. Das reflektierte Licht war viel stärker als das transversal vom Kanalstrahl ausgesandte, so daß diese Methode nicht angewendet werden konnte.

Es wurde nun die Einrichtung getroffen, unter dem Kanalstrahlenspalt in 1 mm Entfernung eine schmale Metallzunge so zu verschieben, daß sie den Kanalstrahl allmählich abblendete.

Die in einer Führung laufende, ungefähr 2,5 mm breite Zunge aus Kupferblech wurde durch einen Winkelhebel vorwärts geschoben, der wieder durch eine seitlich in den Spektrographen eindringende Mikrometerschraube bewegt wurde. Durch einen Schliff konnte diese Schraube gedreht werden. Der Gang der Schraube und die Umdrehung konnte abgelesen werden, so daß die Stellung der Zunge außerhalb des Spektrographen erkennbar war. Natürlich war es nicht möglich, die Schwächung des Kanalstrahls aus der Stellung der Mikrometerschraube zu entnehmen. Dazu war der Gang nicht genau genug und auch der Kanalstrahlspalt ist nicht gleichmäßig genug und wird durch Kathodenzerstäubung auch beständig geändert.

Die Intensitätsänderung des Kanalstrahls wurde durch besondere Messung des Strahls selbst gemessen. Der Kanalstrahl fiel in ungefähr 6 cm Entfernung vom Spalt auf eine Scheibe aus dünnem Silberblech, welche eine Lötstelle eines Konstantan-Eisen-Thermoelements bildete. Die isolierten Drähte des Thermoelements waren durch die Spektrographenwand nach außen geführt und mit einem Drehspulengalvanometer verbunden. Um Aufladungen des Thermoelements zu verhüten, war es durch einen Silitwiderstand von 200 000 Ohm geerdet. Für die praktische Messung der Kanalstrahlstärke zum Zweck der photometrischen Schwächung war indessen das Thermoelement nicht direkt anwendbar. Die auf den engen Spalt

auftreffenden Kanalstrahlen rufen nämlich eine sehr beträchtliche Erwärmung hervor. Wenn nun auch vor das Thermoelement eine Blende gesetzt war, durch die gerade die Kanalstrahlen ungehindert auf das Thermoelement fallen konnten, so drang doch durch diese Öffnung auch so viel Wärmestrahlung ein, daß die Ablenkung des Galvanometers weit über die Skala hinaus erfolgte. Da es nicht möglich war, diese Erwärmung zu beseitigen, so mußte der Thermostrom, der infolge dieser Wärmestrahlung eintrat, nach dem Kompensationsverfahren aufgehoben werden. Erst nach stundenlangem Betrieb der Röhre wurde der Zustand so weit stationär, daß mit dem Thermoelement Messungen möglich wurden. Die Messungen mit dem Thermoelement, die äußerst zeitraubend waren, wurden nur dazu verwendet, um festzustellen, ob Proportionalität zwischen den Angaben des Thermoelements und des Galvanometers bestand, wenn das Thermoelement als Auffänger des Kanalstrahlenstroms benutzt wurde. Da an den Verhältnissen in der Entladungsröhre nichts geändert, sondern nur der Querschnitt des Kanalstrahls durch Verschieben der Zunge geändert wurde, so war anzunehmen, daß der Kanalstrahlenstrom ein richtiges Maß für die Intensität bilden würde, obwohl ein Teil dieses Stroms durch fortgehende Sekundärelektronen gebildet wird. Jedenfalls war eine Fälschung durch Diffusion in dem hohen benutzten Vakuum (0,001 mm Hg) kaum zu befürchten. Immerhin erschien es wünschenswert, durch besondern Vergleich mit den Angaben des Thermoelements die Richtigkeit der Messung mit Hilfe des Kanalstrahlstroms zu prüfen. Es wurde deshalb die Einrichtung getroffen, mit Hilfe des Thermoelements die Energie des Kanalstrahlenstroms und dann durch das Thermoelement als Auffänger den Kanalstrahlenstrom unmittelbar nacheinander zu messen. Im letzteren Falle ging der Strom von dem Auffänger zum Galvanometer und dann durch einen Silitwiderstand zur Erde. Letzterer wurde eingeschaltet, um in der Erdleitung vorhandene elektrische Schwingungen unschädlich zu machen.

Es wurden nun unmittelbar nacheinander gemessen der Thermostrom und der Kanalstrahlenstrom für verschiedene Abschwächung der Kanalstrahlen durch Verschieben der Zunge. Da die letztere sich auch durch die abgefangenen Kanal-

strahlen erwärmt, so waren noch zwei breitere Zungen in Abständen von 5 mm angebracht, um die Wärmestrahlung der ersten Zunge abzublenden.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 1

Intensität der Kanalstrahlen	Verhältnis Thermostrom Kanalstrahlstrom	Intensität der Kanalstrahlen	Verhältnis: Thermostrom Kanalstrahlstrom
100 %	0,80	24 %	0,82
100 "	0,80	33 "	0,74
100 "	0,80	77 "	0,78
100 "	0,77	24 "	0,74
100 "	0,80	35 "	0,80
100 "	0,80	24 "	0,74
100 "	0,76	28 "	0,77
100 "	0,76	100 "	0,80
100 "	0,82	21 "	0,74
100 "	0,81	65 "	0,74
100 "	0,82	63 "	0,76
30 "	0,76	21 "	0,74
27 "	0,78	63 "	0,76
24 "	0,77		
22 "	0,76		

Trotz einzelner Abweichungen, die auf die Inkonstanz des Nullpunkts des Thermoelements zurückzuführen sind, ist die durch das Thermoelement gemessene Intensität der durch den Kanalstrahlenstrom gemessenen proportional.

Es wurde daher im folgenden der Grad der Schwächung durch Messung des Kanalstrahlstroms bestimmt. Diese Bestimmung läßt sich leicht mit großer Genauigkeit ausführen.

6. Messung der Leuchtdauer von H_a

Um die nötigen Versuchsmessungen zu erhalten, aus denen der Schwärzungsabfall von H_a in Intensitätsabnahme umgerechnet werden kann, wurden zunächst möglichst stationäre Verhältnisse der Entladungsröhre abgewartet. Die Röhre wurde immer mit 10000 Volt Spannung betrieben. Wenn der Strom von 3 MA. zwei Stunden lang durch die Röhre gegangen war, war die Entladung in den meisten Fällen so konstant geworden, wie es die laufende 60plattige Influenzmaschine zuließ. Nun wurde bei offenem Kanalstrahlenspalt die Intensität der Kanalstrahlen durch den Auffängerstrom gemessen und

dauernd kontrolliert. Eine Stunde lang fiel dann das von dem Kanalstrahl ausgesandte Licht von H_a auf die photographische Platte. Dann wurde die Platte etwas verschoben und durch Verschieben der Zunge die Intensität des Kanalstrahls im Verhältnis 1:1,5 geschwächt. Sobald sich wieder stationäre Verhältnisse eingestellt hatten, wurde die Platte wieder etwas verschoben und wieder eine Stunde belichtet. Die Konstanz des Kanalstrahls wurde durch den Strom kontrolliert. Auf diese Weise wurden sechs Aufnahmen mit je einer Stunde Belichtung auf die Platte gebracht. Die Intensität jeder folgenden betrug $1/1,5$ der vorhergehenden, so daß in der letzten die Intensität 13,2 Proz. der ersten betrug.

Bei dieser Methode stellte sich der Übelstand heraus, daß beim Auftreffen der Kanalstrahlen auf die Zunge die an der Vorderfläche streifend auffallenden Lichtstrahlen der Serie, die aus dem Entladungsrohr kommen, eine starke diffuse Reflexion erfuhren selbst dann, als das Ende der Zunge aus ganz dünnem Kupferblech hergestellt war. Daß diese Strahlung nur diffus reflektiert war, ging aus dem Auftreten der Dopplerverschiebung einwandfrei hervor. Immerhin hatte diese während fünf Stunden reflektierte Strahlung eine merkliche Schleierbildung zur Folge. Es hat sich zwar gezeigt, daß der Schleier, wie ja auch in der bloßen Verwendung der Platte als Indikator selbstverständlich ist, für das Ergebnis ohne Einfluß ist, aber zur Photometrierung sind doch die schleierlosen Platten die geeigneteren. Deshalb wurde der obere Teil des Kanalstrahls bis unmittelbar hinter der Zunge abgeblendet. Hierdurch ging allerdings der erste, hellste Teil des Strahls verloren. Indessen war es, wenn man die Störungen, die am allerersten Teil des Strahls in der Nähe des Austrittspalts auftreten, sicher vermeiden will, ohnehin geboten, auf die allererste Strecke zu verzichten.

Fig. 5, Taf. I zeigt eine Aufnahme, bei der man bei den ersten beiden Aufnahmen die Abblendung sieht. Dann war durch einen Zufall die Blende heruntergefallen und man sieht bei den vier weiteren Aufnahmen den ganzen Strahl einschließlich der Reflexionen an der Zunge. Photometriert man die Strahlbilder senkrecht zur Strahlrichtung durch alle sechs Aufnahmen, so erhält man fünf Schwärzungspunkte mit be-

kanntem Intensitätsverhältnis. Da man dies Verfahren an verschiedenen Stellen des Strahls ausführen kann, so gewinnt man mit Leichtigkeit die nötige Zahl von Schwärzungspunkten in Abhängigkeit von der Intensität. Für die Messung des Intensitätsabfalls kann man sich dann aus den Aufnahmen die geeignetsten aussuchen. Für die Intensitätsvergleiche ist es ganz unbedenklich, beliebig weit in die Teile des Strahls zu gehen, wo bereits das Leuchten der Gasreste mitwirkt, weil

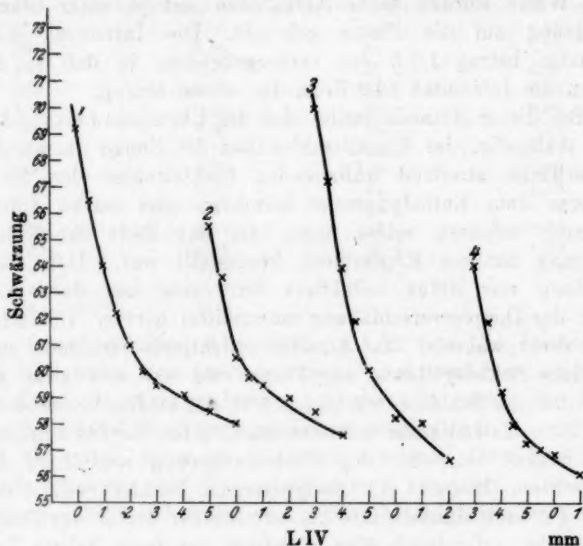


Fig 6

auch dieses der Intensität des Kanalstrahls proportional ist. Bei der Messung der Leuchtdauer muß man natürlich in dem Teil des Strahls bleiben, wo das Leuchten der Gasreste noch nicht in Betracht kommt.

Die Schwärzungskurven des abklingenden Strahls wurden nun zunächst in der gewöhnlichen Weise mit dem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen und zwar in Abständen von 0,5 mm; unter Umständen wurden noch Punkte eingeschaltet.

Bei Fig. 5, Taf. I waren z. B. vier Aufnahmen brauchbar, weil bei drei und vier (vgl. S. 11) durch Fortfall der

oberen Blende näher bis an die Zunge gemessen werden konnte. Die Schwärzungskurven sieht man (Fig. 6).

In derselben Weise wurden die Vergleichskurven durch Messung der Schwärzung in Punkten gleichen Abstands vom Strahlende für die sechs verschiedenen Aufnahmen festgestellt (Fig. 7). Die Ordinaten sind die Schwärzungen, die

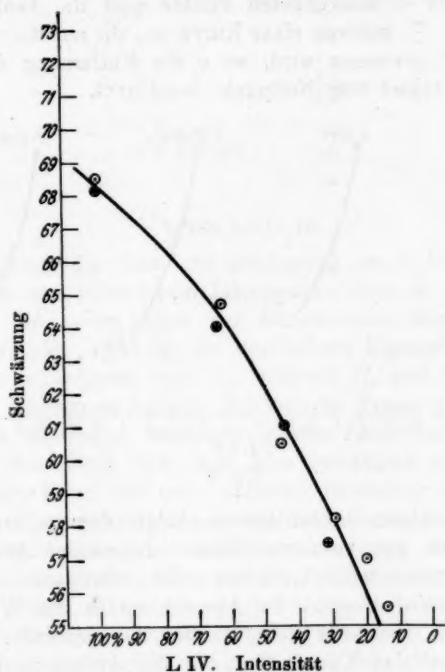
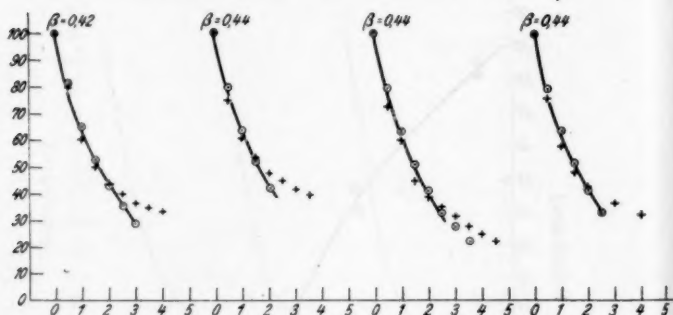


Fig. 7

Abszissen die Intensitäten in Prozenten der größten Lichtstärke. Diese wurden aus den am Kanalstrahlstrom gemessenen Schwächungen der Kanalstrahlintensität gemessen. Mit Hilfe dieser Kurve konnten die Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet werden. Der Intensitätsabfall konnte nun aus dem Abfall der Schwärzungen unmittelbar entnommen werden.

Fig. 8 zeigt die Intensitätskurven. Ordinaten sind die Intensitäten, Abszissen die Entfernungen des Strahls vom Austrittsspalt in Millimetern. Als Nullpunkt ist ein ungefähr 2 mm vom Austrittsspalt der Kanalstrahlen liegender Punkt angenommen für Kurve 1 und 2, während bei 2 und 3 der Nullpunkt um 1 mm näher an den Spalt gerückt ist.

Die mit + bezeichneten Punkte sind die beobachteten. Die Punkte \odot gehören einer Kurve an, die aus der Gleichung $J = J_0 e^{-\beta y}$ gewonnen wird, wo y die Entfernung des beobachteten Punktes vom Nullpunkt bezeichnet.



L IV

Fig. 8

Der Vergleich beider Kurven zeigt, daß im ersten Teil beide Kurven gut zusammenfallen. Irgendeine Abweichung von der Exponentialfunktion ist nicht erkennbar. Erst im weiteren Verlauf beginnt die Abweichung in der Weise, wie sie von dem Leuchten der Gasreste hervorgerufen werden muß. Da bei den Kurven 3 und 4 der Anfangspunkt näher am Austrittsspalt liegt, wo die Intensität noch verhältnismäßig größer ist, so beginnt hier die Abweichung erst in größerer Entfernung.

Die Ergebnisse der Aufnahmen auf fünf verschiedenen Platten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Jedesmal wurde die Konstante β gewählt, bei der sich $e^{-\beta y}$ im ersten Teil der Kurve den Beobachtungen am besten anpaßt. Um zum absoluten Maßsystem überzugehen, ist hier die Entfernung in Zentimetern gerechnet, β also mit 10 multipliziert.

Tabelle 2

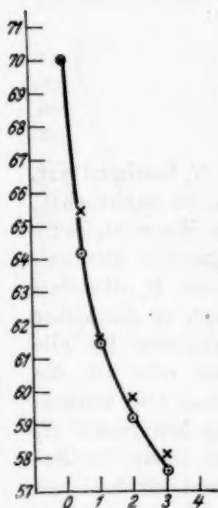
Platte	β
L I	4,3
L II 1	4,0
„ 2	4,4
L III 2	4,2
L IV 1	4,2
„ 2	4,4
„ 3	4,4
„ 4	4,4
L V 4 } mit	4,2
„ 5 } Schleier	4,6
$\beta = 4,3$	

7. Die Linie H_b

Nachdem die räumliche Abklingung von H_a bestimmt war, schien es von besonderem Interesse zu sein, zu untersuchen, ob sich die zweite Linie der ultravioletten Wasserstoffserie anders verhält. Bei H_a ist der höhere Eigenwert identisch mit dem niedrigeren von H_a , während H_b und H_a dieselben höheren Eigenwerte haben. Es war die Frage, ob die bisher bei allen Messungen bestätigte gleiche Leuchtdauer für alle Glieder einer Serie sich auch hier bestätigen oder ob die Eigenwerte selbst von entscheidender Bedeutung sein würden. Die von H_a durchgeführte Intensitätsmessung konnte auf H_b nicht unmittelbar angewendet werden, weil dann die Belichtungsdauern zu groß geworden wären und zur Schleierbildung hätten führen müssen. Es konnte jedoch von einer früheren Erfahrung Gebrauch gemacht werden, daß der Verlauf der Schwärzungskurven nur wenig von der Wellenlänge abhängt, auch im sichtbaren Gebiet, wo die Empfindlichkeit der photographischen Platte sich stark mit der Wellenlänge ändert.

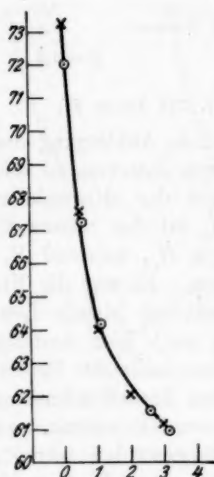
Ein unmittelbarer Vergleich der Schwärzungskurven von H_a und H_b war wegen des großen Intensitätsunterschiedes nicht möglich. Es wurden daher auf derselben Platte zwei Aufnahmen gemacht. Eine sechsstündige oder vierstündige bei ungeschwächtem Kanalstrahl, auf der H_b gerade die richtige Schwärzungskurve gibt, während H_a weit überbelichtet ist.

Dann wurde der Kanalstrahl auf $\frac{1}{10}$ geschwächt, so daß nun die Stärke von H_a gerade richtig war. Fig. 9, Taf. I zeigt eine solche Aufnahme, (Fig. 10a, b, c) die Schwärzungskurven des geschwächten H_a und H_b . Man sieht, daß sie vollkommen zusammenfallen. H_b hat also dieselbe Leuchtdauer wie H_a .



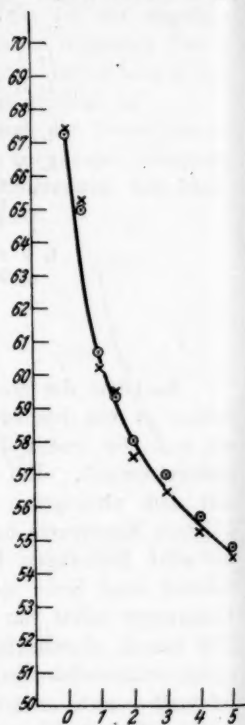
L VII
Belichtungszeit 6 Std.
geschwächt 1:10 $H_a \times$
 $H_b \circ$

Fig. 10a



L X
geschwächt 1:11 $H_a \times$
 $H_b \circ$

Fig. 10b



L IX
Belichtungszeit 4 Std.
geschwächt 1:10 $H_a \times$
 $H_b \circ$

Fig. 10c

8. Die Dopplerverschiebung

Um aus der räumlichen Abklingungskonstanten β die Leuchtdauer zu erhalten, bedarf es der Kenntnis der Geschwindigkeiten der leuchtenden Atome. Es ist $2\alpha = \beta v$, wenn die Intensität des leuchtenden Atoms nach der Formel $e^{-2\alpha t}$ abklingt.

Es wäre leicht gewesen, die Geschwindigkeit v aus der Dopplerverschiebung der Linien der Balmerreihe zu erhalten. Es war aber nicht sicher, ob die Intensitätsverteilung auf die Geschwindigkeiten bei der ultravioletten Wasserstoffserie dieselbe ist wie bei der Balmerreihe. Es schien deshalb erforderlich zu sein, die Dopplerverschiebungen bei der ersteren unmittelbar festzustellen. Die Beobachtung der Dopplerverschiebung bot einige Schwierigkeiten, weil die Erzeugung von Kanalstrahlen, die in der Richtung auf das Gitter des Spektrographen zu verliefen, die schlimmste Schleierbildung auf der photographischen Platte hervorrief. Es wurde deshalb zu der bisher gebrauchten Anordnung zurückgekehrt und das Licht der Kanalstrahlen durch eine unter 45° geneigte Kupferplatte nach dem Gitter zu reflektiert. Unmittelbar vor diese Platte wurde ein Spektrometerspalt gestellt, dessen Weite nur 0,01 mm betrug.

Hiermit wurde die Dopplerverschiebung erhalten, wobei es allerdings schwierig war, den gewöhnlich zwischen der von ruhenden Atomen ausgesandten Linie und den verschobenen auftretenden im Zwischenraum zu erhalten. Dieser wurde bei geeigneter kürzerer Belichtungszeit beobachtbar, während bei längerer die verschobene Linie bis unmittelbar an die unverschobene herangeht. (Fig. 11, Taf. I). Die ultraviolette Wasserstoffserie wird also auch von langsameren Atomen ausgesandt.

Die Ausmessung der verschiedenen Platten ergab folgende Werte für den mittleren Teil der verschobenen Linie.

Tabelle 3

Platte	Dopplerverschiebung
LD ₁	0,089 mm
LD ₂	0,080 "
LD ₃	0,077 "
LD ₄	0,090 "
LD ₅	0,080 "
LD ₆	0,085 "
LD ₇	0,095 "

$$\delta\lambda = 0,085 \text{ mm}$$

Für die Linie H_α ergibt sich demnach

$$v = \frac{\delta\lambda}{\lambda} c = \frac{16,4 \cdot 0,085}{1216} 3 \cdot 10^{10} = 3,44 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Für die Abklingungskonstante von H_a und H_b ergibt sich

$$2\alpha = \beta v = 4,3 \cdot 3,44 \cdot 10^7 = 14,8 \cdot 10^7,$$

also nahe dreimal so groß wie bei der Balmerserie. Nach den Versuchen von F. Slack¹⁾ ergibt sich mit Hilfe von Zeitmessungen mit elektrischen Schwingungen bei Erregung der Linie H_a durch Elektronen von 10,2 Volt

$$2\alpha = 8,3 \cdot 10^7.$$

Da die Wellenlänge von H_a 5,4 mal größer ist als die von H_α , so müßte nach der klassischen Elektronentheorie 2α für H_a 29,4 mal größer sein. Die Abweichung des wirklich beobachteten Wertes vom klassischen ist hier wegen des großen Unterschiedes der Wellenlänge besonders auffallend.

Die Durchführung dieser Untersuchung war besonders dadurch erschwert, daß der Vakuumspektrograph absolut dicht sein muß, weil man sonst die für Abklingungsversuche notwendigen niedrigen Drucke nicht erhält. Lyman selbst gibt an, daß sein Spektrograph immer kleine Undichtigkeiten gehabt hätte. Sie zu vermeiden, ist bei den großen Metallstücken des Spektrographen in der Tat nur durch besondere Sorgfalt möglich, die Herr Werkmeister Knöllinger mit großer Ausdauer und Umsicht angewandt hat, wofür ich ihm hiermit besonders danke.

München, Physikal. Inst. der Universität, Februar 1927.

1) F. Slack, Phys. Rev. (1) 28. S. 1. 1926.

(Eingegangen 14. Februar 1927)

**2. Über Einwirkungen auf Schumannplatten
im Vakuumspektrographen bei der Beobachtung
von Kanalstrahlen;
von W. Wien**

In der vorhergehenden Abhandlung sind Versuche mitgeteilt, die zur Messung der Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie angestellt waren. Hierbei gingen Kanalstrahlen durch einen engen Spalt in den Vakuumspektrographen hinein, in welchem bei den Messungen ein Druck von ungefähr 0,001 mm Quecksilber aufrecht erhalten wurde. Es ist dort auch schon auf Störungen hingewiesen, die bei den Beobachtungen unter gewissen Umständen auftraten und eine starke Schleierwirkung auf der photographischen Platte hervorriefen, die sich häufig bis zur Schwärzung der ganzen Schumannplatte steigerten. Da sich gezeigt hatte, daß die ultraviolette Wasserstoffserie selbst an Metallflächen eine starke diffuse Reflexion erleidet, so bestand die Möglichkeit, daß die Schwärzung der Schumannplatten durch Zerstreuung dieser Serie an den Gasresten und Metallflächen hervorgerufen werden könnte. Um dies näher zu untersuchen, wurde die Anordnung in der Weise abgeändert, daß an Stelle des engen Spalts ein Kanal von 1 mm Durchmesser, aber größerer Länge trat, wobei der Druck im Beobachtungsraum 0,0015 mm Hg betrug, wenn die Pumpe am Spektrographen arbeitete und in der Entladungsröhre eine Spannung von 10 000 Volt erzeugt wurde. Um jedoch zunächst jede Wirkung der Kanalstrahlen auszuschließen, wurde die Kathode zur Anode gemacht und die Entladung mit 800 Volt betrieben. Der Druck im Spektrographen betrug dann 0,03 mm Hg. Das Licht der positiven Säule drang in den Spektrographen und wurde von einer unter 45° aufgestellten Kupferplatte zum Gitter reflektiert. Nach zweistündiger Belichtung erschien auf der Platte sehr kräftig die ultraviolette Wasserstoffserie und Linien des Viel-

linienspektrums, alle unscharf, weil der Kanalstrahl nicht mehr aus einem Spalt austrat. Aber keine Spur irgendeiner Schleierbildung war trotz des verhältnismäßig hohen Drucks und der hohen Intensität der Linien zu bemerken. Dieser Versuch zeigt, daß nicht die Streuung der ultravioletten Wasserstoffserie an den Wasserstoffmolekülen Ursache der Schleierbildung sein kann. Wird dagegen die Röhre in der gewöhnlichen Weise mit 10000 Volt betrieben, so daß Kanalstrahlen in den Vakuumspektrographen gelangen, so wird trotz des niedrigeren Druckes die Platte in $\frac{1}{4}$ Stunde Belichtung vollkommen schwarz. Es entstand nun die Frage, ob diese Strahlen mit denen identisch sind, die von J. J. Thomson¹⁾ beobachtet wurden. Es mußten deshalb die Eigenschaften dieser Strahlen näher untersucht werden. Wenn es sich um eine Strahlung handelt, die von geladenen Kanalstrahlen an der Stelle erregt werden, wo sie auf das Metall auftreffen, so muß es jedenfalls eine erheblich weichere Strahlung als die Röntgenstrahlen sein. Die außerordentlich starke Streuung an Wasserstoff von geringem Druck läßt es zweifelhaft erscheinen, ob irgendeine Wellenstrahlung zwischen dem Schumanngebiet und den Röntgenstrahlen diese Wirkung haben kann.

Um zu sehen, ob das Gitter irgendein Spektrum von kürzerer Wellenlänge zeigt, wurde in die Öffnung des Schutzzyinders, der die Kupferplatte umgab, an der die Strahlung entstehen sollte, ein enger, optischer Spalt gesetzt. Bei einem Druck von 0,0015 mm Hg hörte dann die Schleierbildung, auch bei mehrstündiger Belichtung, auf. Das Gitter wurde so gedreht, daß auf der Platte das von ungebeugtem Licht herrührende Bild des Spalts entstand, daß aber auch die Beugungsbilder von Wellenlängen, die kürzer sind als die Wasserstoffserie, hätten beobachtet werden können. Zwischen der ultravioletten Wasserstoffserie und dem ungebeugten Bilde zeigte sich keinerlei Spektrum. Das ungebeugte Bild war zwar verbreitert, durch kurze Belichtungszeiten konnte aber nachgewiesen werden, daß es sich nur um eine Wirkung starker Überbelichtung handelt. Um nun die Eigenschaften dieser vermeintlichen Strahlung näher zu untersuchen, wurden noch folgende Versuche angestellt.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 28. S. 620. 1914.

An Stelle des benutzten optischen Spalts, durch den die Strahlung zum Gitter gehen konnte, wurde ein geschlossenes Messingrohr von 2,5 cm Weite angesetzt. Seitwärts war ein Loch von 1 cm Durchmesser eingebohrt. Die Schumannplatte wurde nun in einem Abstand von wenigen Millimetern vor die Öffnung gebracht. Der Druck im Spektrographen betrug 0,01 mm. Nach einstündiger Belichtung hatte die ganze Platte einen starken Schleier, doch war die Stelle in der Nähe der Öffnung an der stärkeren Schwärzung erkennbar. Eine scharfe Begrenzung war aber nicht zu sehen, so daß also auch hier eine sehr starke Zerstreuung der Strahlen zu bemerken war. Um zu sehen, ob etwa Sekundärelektronen die Wirkung hervorrufen könnten, wurde an die Kupferplatte, auf die die Kanalstrahlen fielen, eine Spannung von + 100 Volt gelegt. Es war keine Änderung zu bemerken.

Dann wurde die Schumannplatte parallel der Achse des Spektrographen seitwärts so aufgestellt, daß sie durch Strahlen auf geradlinigem Wege von der Kupferplatte aus nicht erreicht werden konnte.

Eine Messingplatte wurde so angebracht, daß vom Kupferblech ausgehende Strahlung nach der Schumannplatte reflektiert werden konnte. Bei einem Druck von 0,0015 mm Hg wurde die Platte vollkommen schwarz nach einstündiger Belichtung, gleichgültig, ob die Messingplatte oder die auffangende Kupferplatte vorhanden war.

Versuche mit verschiedenen Gasen zeigten, daß die Schleierwirkung außer bei Wasserstoff sehr stark bei Sauerstoffkanalstrahlen war. Auch hier war die Wirkung bei höherem Druck größer als bei niedrigem.

Dagegen war die Schleierwirkung bei Stickstoff viel geringer, so daß hier bei einem Druck von 0,01 mm Hg drei Stunden ohne stärkere Schleierwirkung belichtet werden konnte.

Ein Einfluß eines abblendenden Feldes, das die geladenen Kanalstrahlen zur Seite biegt, konnte nicht beobachtet werden. Es ist daher nicht aufgeklärt, in welcher Beziehung die beobachtete Wirkung von der durch J. J. Thomson festgestellten steht.

Obwohl aus den beschriebenen Versuchen ein endgültiges

Urteil nicht gezogen werden kann, scheint es mir wenig wahrscheinlich zu sein, daß die überaus starke Schleierwirkung auf die Schumannplatte auf einer kurzwelligen, von den Kanalstrahlen erregten Strahlung beruht. Gewöhnliche photographische Platten zeigen die Wirkung nicht. Ich möchte zunächst eine einfache Erklärung darin suchen, daß es sich um eine chemische Wirkung, vielleicht von atomarem Wasserstoff oder Sauerstoff auf das Silberchlorid der Schumannplatte handelt, die von der Gelatineschicht der gewöhnlichen Platte abgehalten wird. Wenn es sich um eine Strahlung handeln würde, die von Kanalstrahlen erregt wird, dann ist, abgesehen von dem übrigen Verhalten, nicht einzusehen, weshalb Stickstoff sich vollkommen anders verhält wie Sauerstoff und Wasserstoff.

Ob es wirklich die chemische Wirkung von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff ist, welche die Schleierwirkung hervorruft, kann natürlich nicht mit Sicherheit behauptet werden. Eine Erklärung findet die Abhängigkeit der Wirkung vom Druck. Bei einem Druck von 0,001 wird die freie Weglänge bereits mit den Abmessungen des Spektrographen vergleichbar und die Atome treffen die Wandungen ohne erhebliche Diffusion durch die Zusammenstöße. Hierbei bilden sie sich bekanntlich leicht zu Molekülen zurück. Bei höheren Drucken wächst die Zahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen und die Diffusion im Gase selbst vergrößert die Lebensdauer der Atome, so daß sie als solche zur Schumannplatte gelangen können.

München, Physikal. Institut der Universität, März 1927.

(Eingegangen 2. März 1927)

3. *Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur); von Heinrich Schilling*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg¹⁾)

1. Die Größe und Beschaffenheit selbst der gewöhnlichen Elektrizitäts(EI)-Träger in reiner Luft wird noch immer zuweilen als fraglich hingestellt. Es soll daher hier über eine gründliche neue experimentelle *Untersuchung* der anscheinend noch vorliegenden Fragen berichtet werden, betreffend Reinheit des Gases, Meßmethoden der Wanderungsgeschwindigkeit (Wg.) und Berechnungsweise der Trägergrößen, wobei alles bereits genügend Gesicherte berücksichtigt wird. Wie zum ersten Male Hr. Lenard²⁾ im Jahre 1903 gezeigt hat, ist Abspaltung eines negativen Elementarquants von einem neutralen Gasmolekül als erster Schritt zur Leitfähigkeitserzeugung in Gasen anzunehmen. Demnach müßten zum mindesten im Augenblicke ihrer Bildung positive und negative Träger monomolekulare Größe besitzen. Berechnet man aber mit Hilfe der von Hrn. Lenard in ihren Grundzügen schon in sehr frühen Jahren angegebenen gaskinetischen Wanderungsformel und allen noch hinzugefügten, sehr weitgehenden Verfeinerungen³⁾ aus den experimentell gefundenen Wg. in gereinigten Gasen den zugehörigen Trägerradius, so gelangt man immer zu Werten, die beträchtlich größer sind als der Durchmesser eines einzelnen Gasmoleküls.⁴⁾ Dabei handelt es sich nicht um Anlagerung der

1) Gekürzte Diss. d. Math. Naturw. Fakult., vorgel. am 30. Nov. 1926.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. S. 475. 1903.

3) P. Lenard, a. a. O. **3**. S. 298. 1900; **40**. S. 393. 1913; **41**. S. 53. 1913; **60**. S. 329. 1919; **61**. S. 665. 1920.

4) Über die von Hrn. Altberg (Ann. d. Phys. **37**. S. 853. 1912) scheinbar beobachteten sehr großen Wg. vgl. die Bemerkung bei Lenard (Ann. d. Phys. **41**. S. 53. 1913). — Nach Abschluß des experimentellen Teils und während der Abfassung der vorliegenden Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Hrn. Busse (Ann. d. Phys. **81**. S. 587. 1926), in der dieser ebenfalls monomolekulare Träger in Luft glaubt nachgewiesen zu haben. Näheres hierzu vgl. unter 19.

Träger an feste oder flüssige Partikel im Gas, denn diese kann man ausschließen¹⁾, und dies soll im vorliegenden auch stets berücksichtigt werden. Vielmehr liegt nur *die Frage der Bildung der gewöhnlichen El-Träger* aus Gas- oder etwa Dampf-molekülen ohne Mitwirkung flüssiger oder fester Kerne vor. Es lag nahe anzunehmen, daß auch die gewöhnlichen El-Träger durch Anlagerung fremder Dämpfe entstanden sind, die von den Glasoberflächen herrührend in den untersuchten Gasen stets spurenweise vorhanden sein mußten. Vor allem kam Wasserdampf in Betracht, von dem man seit den Untersuchungen Bunsens²⁾ weiß, in wie großen Mengen und wie hartnäckig er von Glasoberflächen festgehalten und zeitweilig abgegeben wird.

2. *Vorliegende Arbeit untersucht daher die Wg. in Gasen unter fortschreitend reineren Bedingungen* (20—39) und zwar unter äußerster Ausnützung aller vorhandenen Möglichkeiten. Außerdem war nötig, die *Meßmethoden der Wg.* schärfer zu prüfen, als es bisher geschehen war (3—20), teilweise auch sie zu verfeinern, da es auf zuverlässige Kenntnis der absoluten Größe der Wg. ankam. Auch mußte die vorhandene außerordentlich umfangreiche und teilweise stark widerspruchsvolle *Literatur* einer eingehenden Kritik unterzogen werden (43—51). Endlich ergab sich dabei auch eine Gelegenheit, auf die Frage der Wirkung von *Fernkräften zwischen Träger und Gasmolekül* einzugehen, die allein noch für die Berechnung von Trägergrößen aus Wg. offen schien (52—54).

I. Über die Methoden zur Bestimmung der Wg.

Die Methoden zur Bestimmung der Wg. zerfallen in drei voneinander deutlich getrennte Gruppen, von denen die Methoden des Netz- und Zylinderkondensators wieder unter einem Gesichtspunkte vereinigt werden können, insofern bei diesen beiden Methoden aus der Übereinanderlagerung der Beweglichkeit mit einer bekannten Gasströmung auf die Wg. geschlossen wird, während man bei der Wechselstrommethode die Wg. unmittelbar aus Weg- und Zeitbestimmung ermittelt.

1) Vgl. über die Bildung und Untersuchung dieser besonders großen El-Träger: P. Lenard u. C. Ramsauer, *Wirkungen ultravioletten Lichtes auf Gase*, Teil III, 1910. Verlag Winter, Heidelberg; A. Becker, *Ann. d. Phys.* **36**, S. 209. 1911.

2) R. Bunsen, *Wied. Ann.* **20**, S. 545. 1883; **22**, S. 145. 1884; **24**, S. 321. 1885.

A. Netzkondensatormethode

3. Die Methode des Netzkondensators wurde, nachdem sie von Zeleny¹⁾ zur Bestimmung des Verhältnisses der Wg. der Träger beiderlei Zeichens benutzt worden war, zum ersten Male von Hrn. Lenard²⁾ zur Bestimmung des Absolutwertes der Wg. der positiven und negativen Träger angewandt und erfuhr später durch Hrn. Altberg³⁾ eine noch feinere Durchbildung.

4. Der Grundgedanke dieser Methode besteht darin, die Träger, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in einer bestimmten Richtung bewegen mögen, gegen einen Gasstrom von bekannter Geschwindigkeit anlaufen zu lassen. Ist die Geschwindigkeit des Gasstroms gleich der entgegengesetzt gerichteten der Träger, dann wandern diese nicht von der Stelle (was elektrisch leicht erkannt werden kann) und es bedarf nur noch der Bestimmung der maßgebenden Geschwindigkeit des Gasstroms, um unmittelbar den Absolutwert der Wg. zu erhalten. Aus leicht ersichtlichem Grunde ist diese Methode besonders geeignet zur Untersuchung kleinster Träger in einem vorliegenden Trägergemisch.

5. Eine einwandfreie Durchführung ihres Grundgedankens ist jedoch bei dieser Methode nicht leicht. Die Schwierigkeiten liegen vor allem in der richtigen Bestimmung der für die Wg. maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit. Hinzu kommt noch, daß am Halter der Netze leicht Wirbelbildung eintreten kann, was gern zu Täuschungen Anlaß gibt. Da die von den seitherigen Beobachtern auf diesem Wege gefundenen Wg. im Vergleich zu den nach anderen Methoden erhaltenen Werten auffallend hoch sind, so mußte etwas näher auf die Einzelvorgänge im Kondensator eingegangen werden. Nach besonderer Untersuchung erwies sich folgende Anordnung als vollkommen einwandfrei (Fig. 1). — Das Gas strömt bei *C* in den Kondensator. Etwa bei *D* befinden sich zur sicheren Vermeidung jeglicher Wirbelbildung einige feindrahtige Netze. *A* ist das zum Elektrometer geleitete Auffangenetz. Die als Schutzring dienende Platte *P* und mit ihr der gesamte linke Teil des Kondensators lag an Erde, während die Gegenplatte,

1) J. Zeleny, Phil. Mag. 46. S. 120. 1898; Phil. Trans. A. 195. 1900.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. S. 298. 1900.

3) W. Altberg, Ann. d. Phys. 37. S. 853. 1912.

die durch einen Ring aus Vulkanfaser von ihr isoliert war, zusammen mit dem ganzen rechten Teil des Kondensators auf Spannung gebracht wurde. Die Dicke des Isolationsringes und damit die Entfernung der beiden Netze AB betrug 1,8 cm. Als Strahlenquelle diente ein Poloniumpräparat, das von dem in der Rohrachse hinter dem Meßfeld angebrachten Messingstab S gehalten wurde. Die strahlende Schicht befand sich bei E derart, daß die α -Strahlen in einem engen Kanal in Richtung BA austreten konnten. Das Ende ihrer Reichweite lag zwi-

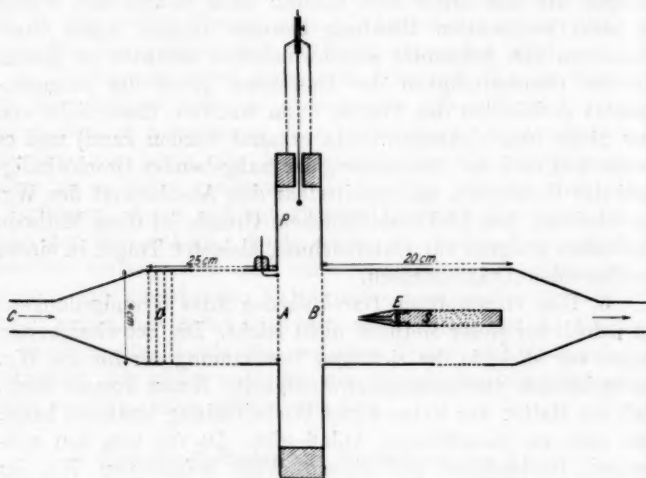


Fig. 1

sehen AB . Die mit Hilfe dieser Anordnung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten v erhaltenen Kurven haben die in Fig. 5 (S. 34) bezeichnete Gestalt. Aus dem Schnittpunkt V_0 dieser Kurven mit der Spannungsachse berechnet sich leicht die zugehörige Wg. w vermöge der Beziehung

$$(1) \quad w = \frac{v d}{V_0},$$

wobei d den Netzabstand bedeutet. Die Vorteile unserer Anordnung liegen darin, daß die Träger sich nur in der Rohrachse finden zur Berechnung der Wg., also nur die Strömungsgeschwindigkeit in dieser in Betracht kommt. Gleichzeitig ist

der auf die Ausbildung der Strömungslinien stets störend einwirkende Halter des Auffangenetzes an die Rohrwandung gerückt.

6. Zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit war oben in den Isolationsring eine kleine runde Öffnung eingebohrt, durch die ein Aluminiumkügelchen ($2r = 0,291$ cm), das an einem dünnen Glasfaden von 90 cm Länge befestigt war, eingelassen und durch Verstellen der oberen Schraube an verschiedene Stellen des Rohrquerschnittes gebracht werden

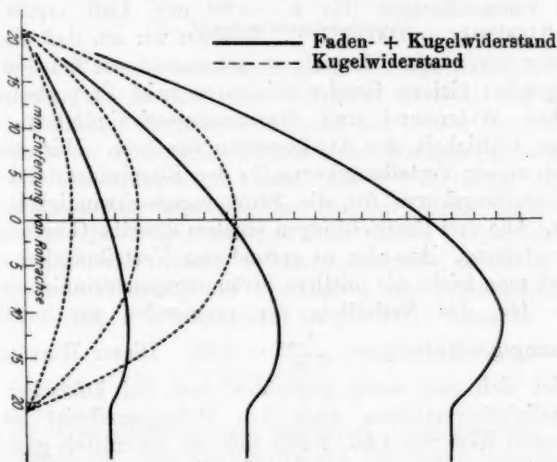


Fig. 2

konnte.¹⁾ Beobachtet wurde der Ausschlag des Kügelchens an verschiedenen Stellen der Rohrachse. Die so erhaltenen Ergebnisse finden sich für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten obenstehend wiedergegeben. Aus den direkt beobachteten Kurven wurde in bekannter Weise²⁾ der Fadenwiderstand eliminiert und so die Widerstandsverteilung des Kügelchens über den Rohrquerschnitt erhalten.

Der einwandfreieste Weg zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit wäre gewesen, vermöge der Gleichung³⁾

$$W = k_v \eta R v + \delta R^2 v^2,$$

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**. S. 863. 1907.

2) S. S. Nehru, Diss. Heidelberg. Febr. 1911.

3) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**. S. 863. 1907.

wobei W den Kugelwiderstand, η die innere Reibung, δ die Dichte, R den Kugelradius und k_v einen Zahlenwert bedeutet, die Größe v unmittelbar zu berechnen. Dieser Weg war jedoch nicht gangbar, da die Größe k_v ebenfalls Funktion von v ist und gerade bei diesen kleinen Geschwindigkeiten stark mit v sich ändert, wie insbesondere Hr. Knodel¹⁾ feiner untersucht hatte.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen: in erster Annäherung kann man im vorliegenden Fall das quadratische Glied vernachlässigen (für $k_v = 30$ und Luft ergibt sich $W = 0,000804v + 0,000027v^2$). Nehmen wir an, daß auch k_v sich nur wenig mit v ändert, so bekommen wir bei den hier vorliegenden kleinen Geschwindigkeiten nahe Proportionalität zwischen Widerstand und Strömungsgeschwindigkeit, d. h. strenge Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes. Wir können folglich unsere Verteilungskurve für den Kugelwiderstand auch als Verteilungskurve für die Strömungsgeschwindigkeit auffassen. Alle drei Beobachtungen ergeben dieselbe Geschwindigkeitsverteilung. Aus der so gefundenen Verteilungskurve errechnet man leicht die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und findet für das Verhältnis der maximalen zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\frac{v_{\max}}{\bar{v}} = 1,60$. Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig gegenüber dem bei kubischer Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt zu erwartenden Wert von 1,66. \bar{v} läßt sich aus der mittels geeichten Rotameters gemessenen Gesamtdurchflußmenge Q leicht berechnen und wir bekommen für die Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrachse unseres Netzkondensators

$$(1a) \quad v_{\max} = 1,60 \frac{Q}{R^2 \pi}.$$

7. Die beobachtbare $Wg.$ zeigte sich *unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit*, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1

\bar{v} $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$w - \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	$w + \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
1,40	2,12	1,54
2,78	2,02	1,51
4,16	2,03	1,55

1) A. Knodel, Ann. d. Phys. 80. S. 533. 1926.

Auch war die Eindringtiefe der α -Strahlen in den Zwischenraum AB sowie eine Änderung des Durchmessers des Austrittskanals der α -Strahlen von 1 auf 2 mm ohne Einfluß auf die Beobachtung. Die mit Hilfe dieser Anordnung erhaltenen Werte für die Wg. liegen, wie wir noch genauer sehen werden (14), viel tiefer, als die seitherigen Beobachter mit dieser Methode gefunden hatten. Offenbar haben Wirbelbildung und falsche Berücksichtigung der maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit seither zu Täuschungen Anlaß gegeben.

B. Wechselstrommethode

8. Die Wechselstrommethode wurde von Hrn. Rutherford¹⁾ angegeben. Sie ist eine rein elektrische Methode und beruht auf dem Prinzip, die Träger zwischen den beiden Platten eines Kondensators unter dem Einfluß einer Wechselspannung sich hin und her bewegen zu lassen. Ist V_e^0 diejenige effektive Wechselspannung, die gerade hinreicht, um bei einer bestimmten Frequenz n die Träger während einer halben Periode den Abstand zwischen den beiden Platten durchlaufen zu lassen, d der Plattenabstand und f der Formfaktor der Wechselspannung (für sin-förmigen Wechselstrom ist $f = 1,11$), dann ist

$$(2) \quad w = \frac{2fn d^2}{V_e^0}.$$

Da diese Methode mit ruhendem Gase arbeitet, kleine Gasmengen zur Bestimmung der Wg. also schon genügen, hat sie in der Folgezeit vielfache Anwendung erfahren. Ferner kommen bei ihr alle diejenigen Unbequemlichkeiten in Wegfall, die beim Arbeiten mit strömendem Gase stets vorhanden und, wie wir beim Netzkondensator schon gesehen haben, nur sehr schwer zu beseitigen bzw. richtig in Rechnung zu setzen sind. Da man zudem annehmen konnte, daß bei fortwährender Reinigung ein und desselben Gasvolumens leichter größere Reinheit zu erzielen sei, als bei strömendem Gase, so kam diese Methode auch für meine Reinheitsuntersuchungen an erster Stelle in Betracht. Es sei daher hier ausführlicher über die dabei benutzte elektrische Anordnung berichtet.

1) E. Rutherford, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9. S. 401. 1898.

9. In einem Messingzylinder *M* von 5,5 cm Durchmesser befand sich eine isoliert aufgestellte Platte *P* (4,8 cm), die mit einem Elektrometer in Verbindung stand. Die obere Zylinderscheibe war in der Mitte mit einer 14 mm großen, durch ein Platinnetz bedeckten Öffnung versehen. Bei α befand sich gut

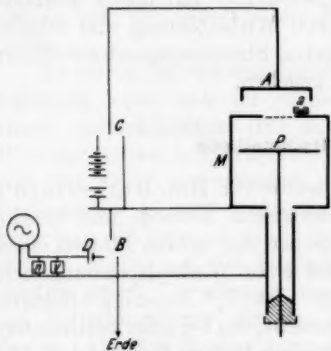


Fig. 3

abgeschirmt in einem besonderen Halter ein Poloniumpräparat. Je nach der Spannung, die man an die obere Platte *A* anlegte, konnten positive bzw. negative Träger durch die Maschen des Netzes in den Meßraum getrieben, und dort durch Anlegen von Wechsellspannung an den Zylinder ihre Wg. bestimmt werden. Der Kraftlinienverlauf ist in dem durch die Größe der Öffnung bestimmten zylinderförmigen Raum

des Meßfeldes genügend homogen. Die Messingteile waren in einer Glasröhre von später zu beschreibender Gestalt luftdicht eingeschlossen (vgl. unter 20).

Der Weg zur Bestimmung der Wg. war folgender: Zunächst wurde, während der Zylinder noch an Erde lag, das Elektrometer enterdet und dann bei \sim -Spannung an den Zylinder und die mit ihm anfangs auf gleicher Spannung befindliche obere Platte *A* der Hilfskammer gelegt. Durch Umschalten bei *C* konnte für eine bestimmte Zeitdauer Spannungsdifferenz in der Trägererzeugungskammer hergestellt werden. Dann gelangten Träger in das Meßfeld und der beobachtete Ausschlag des Elektrometers wurde bei konstant gehaltener Frequenz als Funktion der angelegten Wechsellspannung aufgetragen. Der Verlauf der Wechsellspannung ließ, mit der Braunschen Röhre beobachtet, keine Abweichung von der sin-Form erkennen.

10. Die ersten *Beweglichkeitskurven* besaßen keinen scharfen Schnittpunkt mit der Spannungsachse, sondern näherten sich dieser, wie Fig. 4 zeigt, in Form einer *Schleife*. Es waren mehrere Gründe denkbar, die das Auftreten einer solchen Kurvenform hätten verursachen können. Doch zeigte sich bald, daß eine

geringe Spannung von einigen Volt (D in Fig. 3), die der Wechsellspannung passend vorgeschaltet wurde, genügte, um die untere Kurvenkrümmung vollständig zum Verschwinden zu bringen. Es wurden daher bei allen Beobachtungen, je nachdem die positiven bzw. negativen Träger untersucht werden sollten, eine kleine negative bzw. positive Spannung von 2 Volt vorgeschaltet. Der *Einfluß dieser Vorspannung* war, wie die Rechnung lehrte und besondere Versuche bei verschieden hoher Vorspannung bestätigten (vgl. Fig. 4) leicht dadurch zu berück-

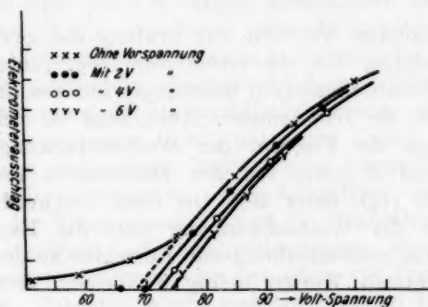


Fig. 4

sichtigen, daß man die bei Vorspannung erhaltene effektive Wechsellspannung noch um die vorgeschaltete Spannung vermindern mußte, um zu der für die Berechnung der Wg. maßgebenden Wechsellspannung zu gelangen.

11. Von größter Wichtigkeit war eine *nähere Untersuchung des Netzeinflusses* auf die beobachtbare Wg. Es zeigte sich, daß bei großer Drahtstärke es vollkommen unmöglich war, Träger in das Meßfeld zu bekommen. Sie wurden offenbar an den Maschen des Netzes vollständig abgefangen. Nahm man andererseits ein feindrahtiges Platinnetz, so machte sich der Durchgriff der Kraftlinien empfindlich bemerkbar, indem wieder ähnliche Schleifen in den Beweglichkeitskurven auftraten, wie im vorhergehenden beschrieben. Außerdem rückten mit zunehmender Spannung in der Hilfskammer die Schnittpunkte der Beweglichkeitskurven zu immer kleineren Werten, was leicht zu Täuschungen über die Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter führen können. Aus mehreren Versuchen erwies sich am geeignetsten, zwei Platinnetze von 0,1 mm Draht-

stärke und 1 mm Maschenweite zu benutzen und sie kreuzweise übereinander zu legen. Wie besondere Versuche zeigten, griffen dann selbst bei 100 Volt Spannungsunterschied in der Hilfskammer kaum Kraftlinien zur Elektrometerplatte über und umgekehrt kamen auch keine Träger zur Elektrometerplatte, wenn das Feld in der Meßkammer Null war. Andererseits war das Netz doch noch weitmaschig genug, um Träger in genügender Menge durchzulassen, wenn sowohl in der Hilfskammer, wie in der Meßkammer Spannungsunterschied herrschte.

12. Besondere Versuche zur Prüfung der gewählten Anordnung zeigten, daß *die beobachtbare Wg. (unter gewissen äußeren Nebenbedingungen) unabhängig war von der Höhe der Spannung in der Hilfskammer. Auch zeigt sie sich stets unabhängig von der Frequenz der Wechselspannung, von dem Plattenabstand d sowie von den Dimensionen der benutzten Apparateile* (vgl. unter 30). Die nach Rutherford wegen des Abfalls der Wechselspannung über die Kapazität des Elektrometers noch anzubringende Korrektur an den unmittelbar beobachteten Werten betrug in meinen Versuchen nur etwa 4 Proz.

13. Da bei der Methode des Netzkondensators einerseits und der Wechselstrommethode auf der anderen Seite Träger von ganz verschiedenen Stellen der Reichweite des α -Strahlenpräparats zur Messung gelangten, so war ein einwandfreier Vergleich der beiden Methoden unmöglich, ohne vorherige Untersuchung der Frage, ob *die von verschiedenen Stellen der Reichweite kommenden Träger auch alle dieselbe Wg. besitzen*. Diese Frage wurde mit Hilfe der Wechselstromanordnung näher untersucht, indem das Präparat einmal wie in Fig. 3 gezeichnet, von unten nach oben strahlte und ein andermal an der oberen Platte der Hilfskammer befestigt war und gegen die Meßkammer hin seine Strahlen aussandte. Die Größe der Hilfskammer betrug hierbei 4,5 cm. Im ersten Falle gelangten in der Hauptsache Träger vom Anfang der Reichweite und im zweiten Falle diejenigen vom Ende der Reichweite zur Messung. Die beobachtbare Wg. war in beiden Fällen dieselbe. Ein Unterschied der Träger von verschiedenen Stellen der Reichweite besteht also nicht.

C. Vergleich der mit Netzkondensator bzw. Wechselstromanordnung erhaltenen Absolutwerte der Wg.

14. Ein einwandfreier Vergleich der Absolutwerte der nach beiden Methoden erhaltenen Wg. ist wegen der gänzlichen Verschiedenheit der beiden Methoden nicht leicht. Um sicher zu sein, daß in beiden Fällen immer möglichst dieselbe Luft zur Untersuchung gelangte, wurde folgender Weg eingeschlagen: nachdem die von einer Wasserstrahlpumpe angesaugte Zimmerluft durch ein Asbestfilter von Staubteilchen gereinigt war, wurde sie über ein 2 m langes, horizontales, zur Hälfte mit verdünnter H_2SO_4 versehenes Glasrohr geleitet, durchsetzte dann die Wechselstromanordnung und unmittelbar anschließend den Netzkondensator. Ein hierauf folgendes Rotameter diente zur Bestimmung der Gesamtdurchflußmenge Q . Das lange Rohr mit verdünnter H_2SO_4 hatte den Zweck, die Luft mit einem ganz bestimmten, leicht wieder herstellbaren Wasserdampfgehalt zu versehen. Das Asbestfilter war frisch ausgeglüht, der Netzkondensator und die Wechselstromanordnung frisch ausgekocht. Schlauchverbindungen waren vermieden bzw. durch Staniolunterlagen besonders vor Dampfabgabe geschützt.¹⁾ Zunächst wurde mehrere Stunden lang durch die gesamte Anordnung bei gut gelüftetem Zimmer Luft hindurchgesaugt und dann nach Abstellen des Luftstroms mit der Wechselstromanordnung folgende Wg. beobachtet:

$$w_- = 1,83 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}, \quad w_+ = 1,75 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Änderung des Trägeralters hatte keinen Einfluß auf die Größe der Wg.

Die anschließend mit dem Netzkondensator aufgenommenen Beobachtungen ergaben:

Tabelle 2

$\bar{v} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$w_- \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	$w_+ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
1,40	—	2,09
2,78	2,28	1,99
4,16	2,30	1,99

1) Es wurden somit alle Vorsichtsmaßregeln gegen Dämpfeverunreinigung ergriffen, die in den Versuchen der Herren Lenard u. Ramsauer (Wirkungen ultravioletten Lichtes auf Gase) sich bewährt hatten.

Man erkennt, daß beide Methoden zu nahe denselben Werten für die Wg. führen. Die mit dem Netzkondensator erhaltenen Wg. sind etwas größer als die nach der Wechselstrommethode erhaltenen Ergebnisse. In Anbetracht der vortrefflichen Übereinstimmung der unter verschiedensten Umständen mit der Wechselstrommethode erhaltenen Wg. und mit Rücksicht auf die großen Schwierigkeiten, die einer zutreffenden Bestimmung der recht kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie in den vorliegenden Untersuchungen benutzt werden mußten, ent-

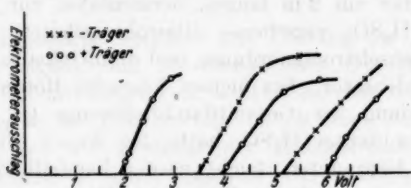


Fig. 5

gegenstehen, wird man richtig gehen, wenn man die mit der Wechselstromanordnung erhaltenen Absolutwerte als richtiger ansieht. Der Unterschied von etwa 20 Proz. in den nach beiden Methoden erhaltenen Wg. überschreitet kaum die Grenze der Unsicherheit in der richtigen Bestimmung der maßgebenden Strömungsgeschwindigkeit (Vernachlässigung des quadratischen Gliedes in der Widerstandsformel).

D. Zylinderkondensatormethode

15. Während beim Netzkondensator die Träger sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes parallel zum Gasstrom aber in entgegengesetzter Richtung bewegen, steht im Zylinderkondensator die Geschwindigkeitskomponente der elektrischen Kraft senkrecht auf der Gasströmung. Die Methode des Zylinderkondensators hat ihre beste Durchbildung in der von Hrn. Becker¹⁾ angegebenen Ausführung erhalten. Der in meinen Versuchen zur Anwendung gekommene einfache Kondensator hatte nebenstehende Gestalt. Die Träger wurden vor Eintritt in den Zylinder durch ein Poloniumpräparat erzeugt und durch Anlegen von positiver bzw. negativer Spannung zur

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **31**, S. 98. 1910; Ztschr. f. Instr.-K. **29**, S. 259. 1909.

Innenelektrode getrieben. Beobachtet wurde die Aufladung der Innenelektrode in ihrer Abhängigkeit von der außen angelegten Spannung. Die allmähliche Aufladung der Innenelektrode wurde berücksichtigt. Sind nur Träger von einheitlicher Wg. vorhanden, dann sollte man erwarten, daß die Kurven so lange geradlinig ansteigen, bis derjenige Träger, der bei Eintritt in den eigentlichen Meßraum am weitesten von der Innenelektrode

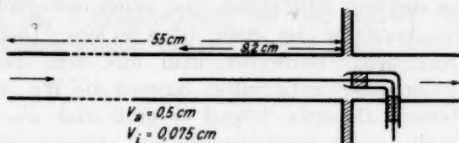


Fig. 6

entfernt ist, gerade am Ende der Innenelektrode noch zur Entladung kommt. Erhöht man die Spannung noch mehr, so wird die Kurve, da keine neuen Träger mehr hinzukommen, horizontal weiterlaufen. Bezeichnet V_0 die dem Knickpunkt entsprechende Spannung und Q die Gesamtdurchflußmenge, dann ist

$$(3) \quad w = \frac{Q}{2\pi l V_0} \lg \text{nat} \frac{r_a}{r_i},$$

wobei l die Länge der Innenelektrode und r_a bzw. r_i den äußeren bzw. inneren Rohrradius darstellt.

16. Alle mit dem Zylinderkondensator aufgenommenen Kurven zeigen aber nicht diesen erwarteten Verlauf, sondern gehen in mehr oder weniger starker Krümmung allmählich in den horizontalen Teil über. Eine zutreffende Deutung dieses eigenartigen Kurvenverlaufs ist zur Erlangung einwandfreier Werte für die Wg. von großer Wichtigkeit. Man hat bisher zwei Möglichkeiten für das Auftreten der Kurvenkrümmung in Betracht gezogen.

1. Es könnte sein, daß Träger von verschiedener Wg. vorhanden sind. Dann würden wir aus dem ersten Abweichen der Kurve von dem geradlinigen Anstieg die Wg. der schnellsten Träger berechnen können.

2. Es kann aber auch sein, daß die vorliegenden Trägergrößen einheitlich sind, und die Kurvenkrümmung nur durch Diffusion und Rekombination der Träger während ihres Verweilens im Zylinderkondensator bedingt ist. In diesem Falle

würden wir aus dem Schnittpunkt der an die beiden Kurvenäste gelegten Tangenten die wahre Wg. der vorliegenden Träger bekommen.

Während bei den großen, langsam wandernden Trägern der Wasserfall- bzw. Quecksilberfallelektrizität eine Entscheidung dieser Frage in dem einen oder anderen Sinne keine so ausschlaggebende Bedeutung besitzt, ist im vorliegenden Falle, wo es sich um sehr kleine, also rasch bewegliche Träger handelt, die Annahme der einen oder anderen Deutung von großer Wichtigkeit. Berechnet man aus dem Beginn der Krümmung der unten mitgeteilten Kurven die Wg., so gelangt man zu Werten, die etwa 2,5mal so groß sind, als die unter gleichen Bedingungen nach den beiden anderen, gerade zur Messung schnellster Träger besonders geeigneten Methoden erhaltenen Wg. Unsere erste Deutung der Kurvenkrümmung scheint also zum mindesten im vorliegenden Falle nicht allein richtig zu sein. Um weiter zu sehen, ob Diffusion und Rekombination wirklich diejenige große Rolle spielen, die man ihnen seither immer zugeschrieben hat, wurden mehrere Beweglichkeitskurven bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit aufgenommen, denn es war anzunehmen, daß, je kürzer die Zeit des Verweilens der Träger im Meßraum ist, um so mehr der Einfluß der Diffusion und Rekombination zurücktritt. Die bei vier verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommenen Kurven ließen kein Zurücktreten der Krümmung mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit erkennen. Da bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei konstanter Entfernung des Präparates vom Zylinderkondensator die in diesem zur Entladung kommende Gesamtträgermenge jeweils sehr verschieden war, so wurde durch stufenweise Verlängerung der Entfernung Präparat-Zylinderkondensator noch dafür Sorge getragen, daß die gesamte Trägermenge im Kondensator bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten immer nahezu dieselbe war. Zugleich war damit auch erreicht, daß das Trägeralter, gemessen vom Erzeugungsort bis zur Mitte des Kondensators, immer dasselbe blieb, trotz der jeweils verschiedenen Strömungsgeschwindigkeit. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen Beweglichkeitskurven finden sich für die größte und kleinste der angewandten Geschwindigkeiten für positive und negative Träger in der folgenden Fig. 7 zusammengestellt.

Überträgt man die bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit aufgenommenen Kurven auf die anderen, so fallen, wenn die Tangentenschnittpunkte zusammenfallend angenommen werden, die Kurven auch in ihrem übrigen Gesamtverlauf vollständig aufeinander. Die Stärke der Kurvenkrümmung ist also in beiden Fällen genau dieselbe. Während die in dem Kondensator zur Entladung kommende Gesamtträgermenge, wie erwähnt, nahezu konstant war, war die Trägerdichte, d. h. die Anzahl Träger in der Volumeneinheit, bei den größten Geschwindigkeiten erheblich kleiner, so daß auch aus diesem Grunde Diffusion

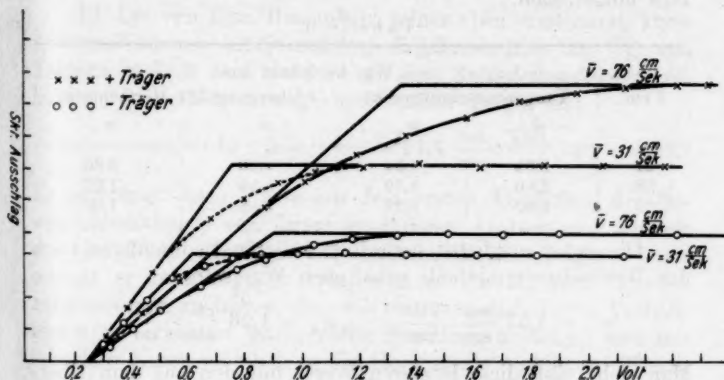


Fig. 7

und Rekombination einen kleineren Einfluß hätten ausüben müssen. Der negative Ausfall dieser Beobachtungen zeigt demnach an, daß auch *Diffusion und Rekombination zur Erklärung der Kurvenkrümmung nicht ausreichen*.

17. Die *Hauptursache für das Eintreten der Kurvenkrümmung* scheint mir daher in dem offenbaren *Nichtzutreffen der seither stets gemachten Annahme gleichmäßiger Verteilung der Träger über den Rohrquerschnitt* bei Eintritt in den Zylinderkondensator zu liegen. Es ist leicht einzusehen, daß infolge von Adsorption an den Wänden und seitlicher Diffusion die Trägerdichte schon bei Eintritt in den Kondensator nach außen hin geringer sein wird. Auch die Kraftlinienstreuung an der Spitze der Innenelektrode wirkt immer in demselben Sinne einer Verringerung der Trägerdichte mit abnehmender Entfernung von

der Rohrachse schon bei Eintritt in den Kondensator. Eine solche ungleichmäßige Verteilung der Träger müßte aber gerade die beobachtete Wirkung besitzen. Die Beweglichkeitskurve müßte allmählich in die Horizontale übergehen.

Ist diese Deutung des Kurvenverlaufs richtig, dann müßte man zur Berechnung der Wg. diejenige Spannung einsetzen, bei der die Kurve gerade in die Horizontale übergeht. Man erhält dann aus den mitgeteilten Kurven die in folgender Tabelle verzeichneten Werte. Zum Vergleich sind auch noch die aus den Tangentenschnittpunkten berechneten Wg. ebenfalls eingetragen.

Tabelle 3

\bar{v} cm	Wg. berechnet aus			
	Tangentenschnittpunkt		Übergang zur Horizontalen	
	w_-	w_+	w_-	w_+
31	2,05	1,54	1,20	0,80
58	2,60	1,79	1,52	1,07
78	2,80	1,78	1,68	1,08

Die unter möglichst denselben äußeren Bedingungen nach der Wechselstrommethode erhaltenen Wg. waren:

$$w_- = 1,57 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}, \quad w_+ = 1,26 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Man sieht, daß diese letzteren Werte mit den aus dem Übergang zur Horizontalen berechneten Wg. besser übereinstimmen als mit den anderen Werten.

18. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß die *Zylinderkondensatormethode* wegen der Unsicherheit in der richtigen Bestimmung der maßgebenden Spannung zur *genaueren Festlegung der Wg. dieser kleinen Träger weniger geeignet* ist, so wertvolle Dienste auch diese Methode bei der Untersuchung der großen, langsam wandernden Träger schon geleistet hat. Die zum ersten Male von Hrn. Becker¹⁾ mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Ergebnisse über die Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter werden durch das Gesagte nicht berührt, da dort die Strömungsgeschwindigkeit immer konstant gehalten wurde und nur der Ort der Trägererzeugung jeweils verschieden war. Die Unterschiede in den Wg. jener Be-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 209. 1911.

obachtungen bleiben daher weiterhin bestehen. Es ist ferner anzunehmen, daß auch die dort aus den beobachteten Kurven mit Hilfe der Tangentenkonstruktion hergeleiteten Absolutwerte für die Wg. der kleinsten Träger jedenfalls nicht in dem oben angegebenen Maße von einer etwaigen Ungleichmäßigkeit der Trägerverteilung über den Rohrquerschnitt beeinflußt sind, da dort die Trägererzeugung stets sehr nahe bei der Meßstelle und außerdem, wegen der Verwendung von Hochfrequenzstrahlen, über den gesamten Rohrquerschnitt stets gleich stark erfolgte.

19. Die von Hrn. Busse¹⁾ in seiner oben erwähnten, kürzlich erschienenen Arbeit erzielten *Ergebnisse* über die Wg. von Trägern in Luft sind *ebenfalls mit dem Zylinderkondensator* erhalten. Die größte Beweglichkeit seiner Träger ist:

$$w_- = 15 \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 14,4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Er berechnet diese Werte aus dem ersten Abweichen der Beweglichkeitskurve von ihrem gradlinigen Anstieg und schließt aus der Höhe der Wg. auf monomolekulare Träger. Dazu scheint er berechtigt zu sein, weil er glaubt, auch Kurven aufgenommen zu haben, die, wie es unter einfachsten Verhältnissen zu erwarten wäre, völlig geradlinig ansteigen und mit scharfem Knick plötzlich in die Horizontale umbiegen. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß *alle* seitherigen Beobachter, die mit dem Zylinderkondensator arbeiteten, übereinstimmend einen allmählichen Übergang der Beweglichkeitskurve in die Horizontale feststellten. Auch bei der soeben besprochenen Arbeit von Hrn. Becker, der seine Träger bei einem Teil seiner Versuche genau wie Hr. Busse unmittelbar vor Eintritt in den Zylinderkondensator erzeugte, war diese Kurvenkrümmung recht deutlich verfolgbar. Da bei kleinen Ordinaten die Kurvenkrümmung, wie unsere Fig. 7 zeigt, stark verdeckt erscheint, so wird man, wenn zur Festlegung der gesamten Beweglichkeitskurve nur vier Beobachtungspunkte vorliegen (wie dies aus den in jener Arbeit mitgeteilten Figg. 1 u. 4 hervorgeht), leicht versucht sein, die Krümmung vollständig zu übersehen. Wenn wir daher im folgenden zu dem entgegengesetzten Ergebnis wie Hr. Busse gelangen (El-Träger von soch großer

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 587. 1926.

Wg. lassen sich in Luft nicht nachweisen), so wird man *bis auf weiteres allein unserem Ergebnis volles Vertrauen schenken müssen*, denn unseren Beobachtungen geht eine eingehende Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Wg. voraus, in der wir finden, daß gerade die Zylinderkondensatormethode am wenigsten geeignet ist zur Bestimmung der Beweglichkeit dieser kleinen Träger, während die beiden anderen Methoden, nach denen wir noch arbeiteten, soweit in Übereinstimmung untereinander gefunden wurden, als es zu erwarten war und unsere Schlüsse es erforderten. Hr. Busse aber benutzt nur die Zylinderkondensatormethode und zwar ohne vorhergehende Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit für den vorliegenden Zweck.

II. Beobachtungen über Wg. in reinsten Gasen

A. Versuche mit Glasröhre

20. Auf Grund der Ergebnisse der Herren Lenard und Ramsauer und von Hrn. Becker war von vornherein zu erwarten, daß bei den in Aussicht genommenen Untersuchungen

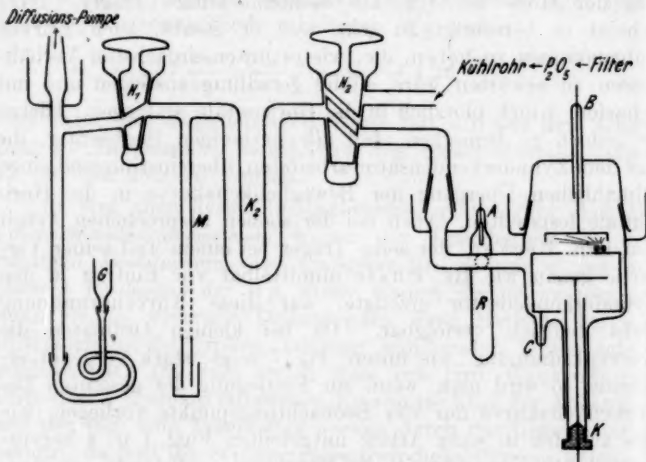


Fig. 8

nur äußerste, peinlichste Reinheit zu einem befriedigenden Ergebnis führen könne. Nach längeren Vorversuchen erwies sich schließlich folgende *Anordnung* als gut brauchbar.

Als Trägerquelle wurde ein Poloniumpräparat benutzt. *A*, *B* und *C* sind Platineinschmelzungen. Die einzige noch vorhandene Kittstelle war an einer entlegenen, durch sehr enge Räume abgesonderten Stelle bei *K*; außerdem war durch eine zwischenliegende Amalgamschicht dafür Sorge getragen, daß das Gas nicht unmittelbar mit dem Kitt in Berührung kam. Zur Prüfung des Vakuums konnten *A* und *B* mit den Klemmen eines Induktionsapparates verbunden werden. Der Druck in der Röhre wurde bei *M* abgelesen. Das zu untersuchende Gas strömte zunächst durch ein reines Wattefilter, dann über ein langes Rohr mit P_2O_5 und anschließend durch ein in flüssige Luft getauchtes Kühlrohr, um dann durch den Zweiweghahn H_2 zunächst in das zweite Kühlrohr K_2 und von hier in den eigentlichen Versuchsraum zu gelangen. Vor dem Zusammensetzen wurde die Röhre einer mehrmaligen je halbstündigen Kochung in destilliertem Wasser unterworfen. Auch die Messingteile wurden gut ausgekocht und unmittelbar vor dem Zusammensetzen in der nichtleuchtenden Bunsenflamme nochmals stark erwärmt. Lötstellen waren vollkommen gemieden. Die Größe der Hilfskammer betrug 1,3 cm und der Abstand der Elektrometerplatte vom Netz $d = 1,70$ cm.

21. Nachdem die Röhre mehrere Tage bei zeitweiser Heizung mittels Stromspule auf etwa 130° und flüssiger Luft am Kühlrohr unter Vakuum gestanden hatte, wurde nach Ausschalten der Heizung etwa zur Hälfte *frische Außenluft* zugelassen und folgende Wg. erhalten, die hier, sowie in allen folgenden Fällen bereits auf einen Druck von 760 mm und Zimmertemperatur umgerechnet sind.

Tabelle 4

Wg. mit Glasröhre in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

		w_-	w_+
Kurz nach Füllung	Hilfskammer 20 Volt	2,13	1,66
	" 90 Volt	2,13	1,66
Nach 60 Stunden	Hilfskammer 20 Volt	2,13	1,66
	" 90 Volt	2,13	1,66

Änderung des Trägeralters war also, wie man aus der zweiten Spalte der Tabelle ersieht, ohne Einfluß auf die Größe der Wg. Das Trägeralter schwankte in diesen Versuchen

Versuchen zwischen 0,018 und 0,008 Sek., gemessen von der Mitte der Hilfskammer bis zum Eintritt in das Wechselfeld. Auch bei fortgesetzter Reinigung vermöge steter Kühlung mit flüssiger Luft war selbst nach mehreren Tagen kein Steigen der Wg. zu beobachten.

22. Wurde die Röhre nochmals aufs höchste evakuiert und der längeren Einwirkung von gleichzeitiger Heizung und Kühlung ausgesetzt, so ergab sich jetzt nach Wiederfüllen mit frischer Außenluft bei einem Druck von etwa 350 mm und 20 Volt Spannungsdifferenz in der Hilfskammer:

Tabelle 5

Bemerkungen	w_-	w_+
Kurz nach Füllung, Röhre auf 120° geheizt	2,47	1,62
Nach 24 Stunden, Röhre wieder geheizt. .	2,35	1,63
Nach 4 Tagen	2,50	1,67

Während die Wg. der positiven Träger dieselbe geblieben ist wie vorher, ist die Wg. der negativen Träger etwas größer geworden. Alle Beobachtungen wurden bei Zimmertemperatur angestellt, zwischen den einzelnen Beobachtungen jedoch die Röhre zeitweise geheizt. Wie man erkennt, hatte dies keinen ersichtlichen Einfluß auf die Wg. Diese blieb immer nahezu konstant, trotzdem auch diesmal während der ganzen Versuchsdauer das Kühlrohr stets in flüssige Luft tauchte und vorhandene Dämpfe sich dort kondensieren mußten.

23. Die Beobachtungen wurden längere Zeit in der oben geschilderten Weise fortgesetzt. Noch mehrere Male wurde die Röhre hoch evakuiert und der Einwirkung der Reinigungsmittel überlassen. Die Zeitdauer, während der die Röhre unter Vakuum stand, sowie die Dauer und Höhe der Heizung wurden bei steter Kühlung mit flüssiger Luft immer weiter ausgedehnt, aber trotzdem waren nie größere Wg. zu erhalten. Während die Beweglichkeit der positiven Träger in allen Versuchen nahezu dieselbe war, schwankte die Wg. der negativen Träger zwischen den oben angegebenen Grenzen hin und her.

24. Da reines Natriummetail ein sehr wirksames Mittel zur Beseitigung geringster Dampfspuren ist und dieses andererseits auf elektrolytischem Wege leicht in eine evakuierte Röhre eingeführt werden kann, so sollte auch dies nicht unversucht bleiben. In dieser Absicht war das möglichst dünnwandige

seitliche Röhren R angebracht worden. Sein unterer Teil tauchte etwa 1 cm tief in Natriumamalgam, das auf 300° erhitzt wurde und diente als Anode, während die obere Elektrode mit dem negativen Pol einer Hochspannungsmaschine verbunden war.

Nachdem die Röhre mehrere Tage unter äußerstem Vakuum der Diffusionspumpe gestanden hatte, wurde eine Spur von über P_2O_5 und flüssiger Luft sorgfältig gereinigtem Bombenwasserstoff eingelassen. Daraufhin wurde die Na-Elektrolyse in Gang gesetzt. Es zeigte sich, daß 500 Volt für unsere Zwecke vollkommen genügte. Bei 10 Milliwb. Stromstärke wurde die Elektrolyse während zwei Stunden hindurch betrieben. Das durch das Glas eingedrungene Natrium schlug sich an dem oberen, kälteren Teil des Röhrehens nieder und bildete dort eine fein verteilte bläuliche Schicht. Nach Abstellen der Elektrolyse wurde das H_2 -Gas wieder entfernt, so daß das Na während vier Tagen im äußersten Vakuum seine trocknende Wirkung entfalten konnte. Vom dritten Tage an tauchte das Kühlrohr K_2 in flüssige Luft und die Röhre wurde zeitweise auf 110° geheizt.

Wurde nun aus dem Freien angesaugte Luft in der oben angegebenen Weise über 2 Kühlungen hinweg langsam eingelassen, so ergab sich bald nach Füllung:

Tabelle 6

Bemerkungen	w_-	w_+
Spannung in Hilfskammer 20 Volt . . .	2,43	1,91
„ „ „ 100 Volt . . .	2,43	1,91

Auch diesmal ist die Wg. unabhängig vom Trägeralter und war auch nach mehreren Tagen noch immer dieselbe. Nur die der positiven Träger ging etwas zurück und näherte sich dem oben gefundenen Wert $w_+ = 1,68 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch nach nochmaligem Auspumpen der Röhre und längerem Stehenlassen unter äußerstem Vakuum wurden nach Wiederfüllen in genau derselben Weise wie oben, keine anderen Wg. erhalten.

25. Von großem Interesse war die Untersuchung der Frage, was geschah, wenn man zu der sicherlich reinen Gasfüllung nun absichtlich *spurenweise* Dämpfe, insbesondere Wasserdampf

hinzuläßt. Zunächst wurde das Kühlrohr auf Zimmertemperatur gebracht. Die Wg. der negativen Träger ging infolgedessen etwas zurück auf $w_- = 2,20 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der

positiven Träger ungeändert blieb $w_+ = 1,64 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Hierauf wurde auf die Hg-Oberfläche vor dem Einlaßhahn ein Tropfen Wasser gebracht und über diesen hinweg schrittweise Luft eingelassen. Die Beweglichkeit blieb dabei so lange ungeändert, als das Na in dem Ansatzröhrchen nicht merklich angegriffen wurde. Erst als eine größere Menge von der feuchten Luft eingelassen wurde, wobei gleichzeitig das Na anfang, sich sichtbar zu entfärben, ging die Wg. der negativen Träger merklich zurück auf $w_- = 1,90$ bzw. bei noch mehr Feuchtigkeitsgehalt auf $1,65 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der positiven

Träger weniger stark nur auf $w_+ = 1,56 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ abnahm.

Über Nacht jedoch nahm das Na den Wasserdampf größtenteils weg, so daß nach etwa 12 Std. die Wg. wieder

$$w_- = 2,10 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1,63 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

betrug, um bei erneutem Einlassen von frischer Luft wieder auf

$$w_- = 1,64 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1,47 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

zurückzugehen. Man erkennt daraus, daß die Wirksamkeit des elektrolytisch eingeführten Natriums eine außerordentlich befriedigende und daher der Reinheitsgrad des untersuchten Gases sicherlich ein sehr hoher gewesen ist.

26. Bei all diesen Beobachtungen über die Wg. der positiven bzw. negativen Träger war ein stets wiederkehrender Unterschied in der Form der

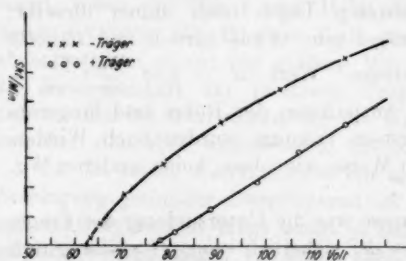


Fig. 9

Beweglichkeitskurven der Träger beiderlei Zeichens auffallend. Wie Fig. 9 an einem besonderen Beispiele zeigt, verlief die Beweglichkeitskurve der negativen Träger gegen die Abszissenachse hin immer deutlich konkav, während

die der positiven Träger im allgemeinen mehr geradlinig anstieg. Es deutet dies wohl darauf hin, daß die negativen Träger alle von einheitlicher Größe sind, während die positiven Träger aus einem Gemisch etwas verschiedener Beweglichkeiten zusammengesetzt sind. Scharf ausgeprägte *Knickpunkte in den Beweglichkeitskurven*, die auf das vorwiegende Vorhandensein ganz bestimmter Beweglichkeitsgruppen hätten schließen lassen, konnten mit Sicherheit nicht beobachtet werden.

27. Mit der beschriebenen Anordnung konnten auch einige Beobachtungen über das Verhalten der Träger bei Temperaturänderung angestellt werden. Das zur Verfügung stehende Temperaturbereich war allerdings nicht sehr ausgedehnt. Wenn wir die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung berücksichtigen, so erhalten wir aus den Gleichungen der kinetischen Gastheorie für die Temperaturabhängigkeit des Molekularradius

$$r^3 = r_0^3 \frac{1 + \frac{C}{T}}{1 + \frac{C}{273}},$$

wobei C die Sutherlandsche Konstante für das betreffende Gas bedeutet. Nehmen wir nun an, daß Molekularradius und Trägerradius sich in gleicher Weise mit der Temperatur ändern, so folgt aus der Lenardschen Wanderungsformel für die $Wg.$ beim Drucke p und der absoluten Temperatur T

$$(4) \quad w = w_0^{760} \cdot \frac{760}{p} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}} \cdot \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}}.$$

Wir sind somit, nur auf einem viel einfacheren Wege, zu derselben Temperaturabhängigkeit der $Wg.$ gelangt, wie sie auch Sutherland¹⁾ schon angegeben hat. Es ist vollkommen unverständlich, wie man bei Betrachtung der Lenardschen Wanderungsformel zu dem Ergebnis gelangen kann, daß nach ihr die $Wg.$ mit abnehmender Temperatur zunehmen müsse²⁾ (vgl. hierzu auch 47!).

Rechnete man alle Beobachtungen mit Hilfe dieser Gleichung auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur um, so erhielt

1) W. Sutherland, Phil. Mag. 18. S. 341. 1909.

2) L. B. Loeb, Journ. Franklin Inst. März 1926. S. 279.

man bei ein und derselben Gasfüllung und verschiedenen Temperaturen z. B. folgende Werte:

Tabelle 7

T_{abs}	p mm	Wg. in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$: Volt			
		beobachtet		reduziert auf $\left\{ \begin{array}{l} p = 760 \text{ mm} \\ T = 288^\circ \end{array} \right.$	
		w_-	w_+	w_-	w_+
288	264	6,99	5,41	2,43	1,88
332	282	7,64	5,77	2,41	1,82
395	296	8,21	6,16	2,40	1,80

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß innerhalb des beobachteten Temperaturbereichs die Wg. sich genau nach Maßgabe der obigen Formel ändert. Die zu dieser Beobachtungsreihe benutzte Gasfüllung war gut gereinigt. Ein andermal, wo kein Natrium in den Ansatzröhrchen vorhanden war und die Gasfüllung wohl nicht den höchsten Reinheitsgrad besaß, wurden folgende Werte beobachtet:

Tabelle 8

T°	p mm	Wg. in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$: Volt			
		beobachtet		reduziert auf $\left\{ \begin{array}{l} p = 760 \text{ mm} \\ T = 288^\circ \end{array} \right.$	
		w_-	w_+	w_-	w_+
288	331	5,07	3,66	2,23	1,61
370	367	6,45	4,03	2,50	1,56
288	314	5,27	3,80	2,18	1,57

Diesmal nahm die Wg. der negativen Träger mit steigender Temperatur zu und näherte sich dem Wert, wie er in reinstem Gase auch bei Zimmertemperatur beobachtet wurde. Die Wg. der positiven Träger blieb ungeändert. Nach Abstellen der Heizung wurde auch bei den negativen Trägern wieder der alte Wert beobachtet.

28. Die Dauer der Heizung hatte keinen Einfluß auf die Größe der Wg. Selbst nach mehrstündiger, ja tagelanger Heizung konnten keine höheren Wg. als die oben verzeichneten erhalten werden.

B. Versuche mit Quarzröhre und Luft

29. Es ist allgemein bekannt, daß auch durch noch so langes und oft wiederholtes Auskochen von Glas es niemals möglich ist, die Ausbildung einer *Wasserhaut an Glasoberflächen* vollkommen zu verhindern. Wollte man also die Frage, ob Dämpfe, insbesondere Wasserdämpfe die Ursache der geringen Beweglichkeit der El-Träger sind, in durchaus einwandfreier Weise klären, so mußte in der Herstellung reiner Versuchsbedingungen noch ein Schritt weiter gegangen werden. Als

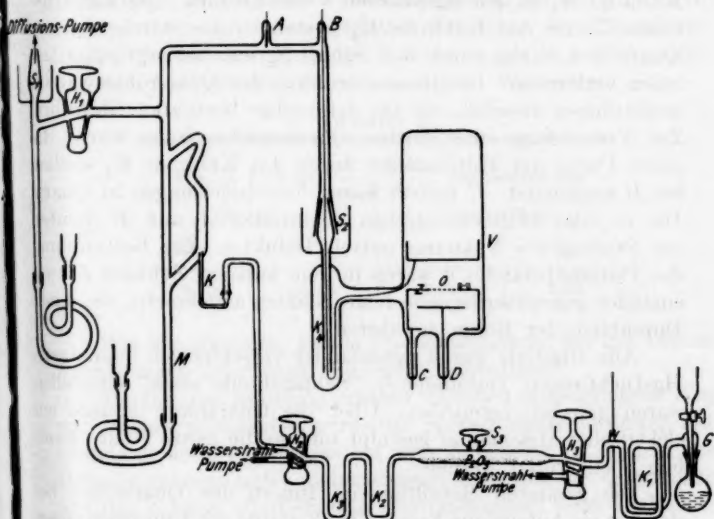


Fig. 10

allein Erfolg versprechender Weg kam hierbei die Verwendung einer nur aus Quarz bestehenden Versuchsröhre ohne jegliche Kittungen in Betracht. Auch die Gaseinlaßvorrichtung konnte in vieler Hinsicht noch vervollkommen werden. Fig. 10 gibt uns ein Bild von der neuen und in bezug auf größtmögliche Reinheit der Versuchsbedingungen als äußerst befriedigend zu bezeichnenden Anordnung.

Als Pumpe diente wieder eine Diffusionspumpe in Verbindung mit rotierender Hg-Pumpe. Zwischen Diffusionspumpe und S_1 war noch ein Kühlrohr eingeschaltet, um zu

verhindern, daß Hg-Dämpfe von der Pumpe her in die Versuchsröhre eindringen. Bei den zunächst zu besprechenden Versuchen mit Luft denke man sich das Gefäß *G* mit dem anschließenden mehrfachen Kühlrohr *K*₁ entfernt. Bei *W* war ein kleines Wattepföpfchen angebracht, das vollkommen genügte, um die sehr langsam einströmende Luft von Staubteilchen zu reinigen. Das zu untersuchende Gas gelangte dann über ein etwa 60 cm langes, mit P_2O_5 gefülltes Rohr und zwei Kühlungen hinweg durch die Kapillare *K* und ein weiteres Kühlrohr *K*₄ in den eigentlichen Versuchsraum. Die Versuchsröhre *V* und das Kühlrohr *K*₄ bestanden aus durchsichtigem Quarz und waren durch den Schliff *S*₂ mit den übrigen Glasteilen verbunden. Die Innenanordnung der Quarzröhre war im wesentlichen dieselbe, wie bei der vorher benutzten Glasröhre. Zur Vermeidung einer dritten Quarzeinschmelzung wurde die obere Platte der Hilfskammer durch das Kühlrohr *K*₄ seitlich bei *B* ausgeleitet. *C* und *D* waren Einschmelzungen in Quarz. Die in Glas eingeschmolzenen Elektroden *A* und *B* dienten zur Prüfung des Vakuums mittels Induktor. Zur Bestimmung des Plattenabstandes *d* waren in dem äußeren Zylinder *Z* zwei einander gegenüberliegende feine Schlitzte angebracht, die einen Durchblick der Röhre gewährten.

Alle Glasteile waren miteinander verschmolzen oder durch Hg-Dichtungen verbunden.¹⁾ Schlauchteile sowie Kittstellen waren gänzlich vermieden. Über die Quarzröhre konnte ein elektrischer Heizmantel gestülpt und so die ganze Röhre ziemlich hoch erhitzt werden.

Die gesamten Metallteile im Innern der Quarzröhre bestanden im Anfang aus Nickel. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß zwecks einwandfreier Berücksichtigung eines bei Anlegen der Hilfsspannung auftretenden Elektrometerganges es nicht möglich war, diesmal in genau derselben Weise wie beim Glasapparat zu beobachten. Es war notwendig, die Öffnung *O* mit einer durch einen Magneten verschiebbaren Blende zu bedecken, und die Beobachtungen dann in der Weise vorzunehmen, daß während einer Versuchsdauer die Spannung in der Hilfskammer immer angeschaltet blieb. Geändert wurde allein die angelegte Wechselspannung; der bei geschlossener

1) Auf peinlichste Vermeidung jeglicher Fettspuren an Schliffen und Hähnen wurde größter Wert gelegt.

Öffnung erhaltene Leergang des Elektrometers wurde jedesmal von dem bei geöffneter Blende erhaltenen Ausschlag abgezogen. Wegen seiner stark magnetischen Eigenschaften mußte aus diesem Grunde der untere Ni-Zylinder wieder durch Messing ersetzt werden.

30. Der Innendurchmesser der Quarzröhre war kleiner als beim Glasapparat und betrug nur 4 cm (statt früher 5,5 cm). Der Plattenabstand d war 1,63 cm. Es war zunächst zu prüfen, ob beide in ihren Dimensionen doch wesentlich verschiedene Anordnungen zu denselben Werten für die Wg. führen. Zu diesem Zwecke wurde die früher benutzte Glasröhre der Quarzröhre parallel geschaltet und beide Röhren in gleicher Weise mit derselben Luft gefüllt. Die beobachteten Wg. waren:

Tabelle 9

Wg. in Luft in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$: Volt $\frac{\text{cm}}{\text{cm}}$, beobachtet mit			
Glasröhre		Quarzröhre	
w_-	w_+	w_-	w_+
2,10	1,65	2,18	1,72

Wie wir erkennen, ist die Übereinstimmung der mit beiden Anordnungen erhaltenen Wg. recht befriedigend.

31. Der zur Erzielung höchster Reinheit eingeschlagene Weg war folgender: zunächst wurde die ganze Röhrenanordnung mit Einschluß des P_2O_5 -Rohres bis zum Zweiweghahn H_3 mit der Diffusionspumpe unter gleichzeitigem Erhitzen der Quarzröhre und der übrigen Glasteile (mit Bunsenbrenner) hoch evakuiert. Nachdem in der Gasabgabe Stillstand eingetreten war, wurde K_4 in flüssige Luft getaucht und durch stetes Wiederauffüllen während der Dauer einer Versuchsreihe (oft zehn Tage und mehr) dafür Sorge getragen, daß die einmal in das Kühlrohr gelangten Dämpfe nicht wieder entweichen konnten. Nachdem die Röhre bei in der Zwischenzeit öfter eingeschalteter Heizung während mehrerer Tage unter Hochvakuum gestanden hatte, wurden auch die beiden anderen Kühlrohre K_2 und K_3 in flüssige Luft getaucht und nach einigen Stunden zunächst das Volumen zwischen H_3 und H_2 langsam mit frischer Zimmerluft gefüllt. Nachdem die P_2O_5 und flüssige Luft einige Zeit auf das so abgeschlossene Gasvolumen ihre Wirkung ausgeübt

hatten, wurde der Zweiweghahn H_2 vorsichtig geöffnet und das schon vorgereinigte Gas strömte über die dritte Kühlung K_4 hinweg langsam in den eigentlichen Versuchsraum. Die Ablesung des Druckes, der im allgemeinen um 500 mm Hg schwankte, geschah bei M . Anschließend konnten dann Beweglichkeitskurven aufgenommen werden.

32. Das *Ergebnis all dieser Beobachtungen war negativ*. Höhe und Dauer der Heizung wurden *vor Füllung* weitgehend geändert, das Gas wurde sowohl in die erkaltete wie in die noch heiße Röhre einströmen lassen; nie konnten größere Wg. als die schon mit dem Glasapparat erhaltenen beobachtet werden. Für negative Träger war der Höchstwert $2,45 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

und für die positiven Träger $1,9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch längere Heizung der Röhre *nach Füllung* führte zu keinem anderen Ergebnis. Die bei verschiedenen Gasfüllungen erhaltenen Werte waren nicht immer ganz genau dieselben, sondern schwankten wie beim Glasapparat in kleinen Bereichen etwas hin und her, für die negativen Träger zwischen $2,2 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und dem oben angegebenen Höchstwert, für die positiven Träger zwischen $1,65$ und $1,9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Um eine genauere Vorstellung von den Bemühungen zur Erzielung eines möglichst hohen Reinheitsgrades zu bekommen, sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß im äußersten Falle die Röhre vor Füllung bei ständiger Kühlung sechs Tage unter Hochvakuum stand. In den letzten drei Tagen war die Heizung *dauernd* auf 140° eingeschaltet, um vor Füllung während etwa 4 Stdn. sogar bis auf 250° hinaufgesetzt zu werden.

33. Auch die *Einwirkung ultravioletter Belichtung*, durch welche etwaige Dämpfe chemisch verändert würden, wurde untersucht. Es zeigte sich jedoch kein ersichtlicher Einfluß auf die Größe der Wg.

C. Wanderungsgeschwindigkeiten in Stickstoff

34. Es schien erwünscht, auch die Wg. *in reinstem N_2* einmal etwas näher zu untersuchen. Zwar liegen hierüber schon mehrere Arbeiten vor, doch sind die Durchführungen dieser Untersuchungen, wie überhaupt aller neueren Beobachtungen über die Wg. von El-Trägern nicht einwandfrei, da der

zur Erhaltung brauchbarer Ergebnisse unbedingt notwendige Gesichtspunkt größtmöglicher Reinheit in den Versuchsbedingungen meist vollkommen oder auch nicht genügend berücksichtigt wurde. Der zur Untersuchung gelangende N_2 wurde aus Diazoessigsäureäthylester¹⁾ gewonnen. Gibt man zu diesem Stoff etwas verdünnte Säure, so entweichen die beiden N-Atome und werden durch OH-Gruppen ersetzt. Diese Methode der N_2 -Darstellung verbindet den Vorteil einer leichten Handhabung mit dem weiteren großen Vorteil, nur reinsten N_2 zu liefern. Der in Fig. 10 gezeichnete Glaskolben wurde mit verdünnter H_2SO_4 gefüllt und dann zusammen mit der übrigen Röhrenanordnung evakuiert. In dem Trichteransatz befand sich der Diazokörper, aus dem sich bei tropfenweisem Hinzu-

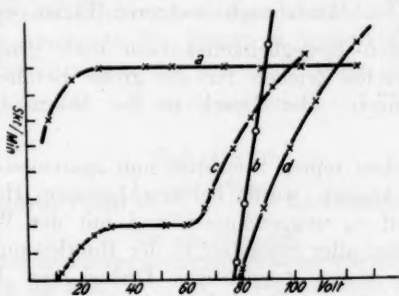


Fig. 11

geben zur verdünnten H_2SO_4 dann der Stickstoff entwickelte. Um zu vermeiden, daß Dämpfe in die Versuchsröhre gelangten, wurde hinter den Erzeugungsraum noch eine dreifache U-Röhre eingeschaltet, die mit flüssiger Luft gefüllt wurde. Vor der endgültigen Fällung wurde mehrmals Stickstoff durch die gesamte Anordnung hindurchgespült, um möglichst alle anderen Moleküle zu entfernen. Die zur Erzielung möglichst reiner Versuchsbedingungen ergriffenen Mittel (höchstes Vakuum, Heizung, Kühlung mit flüssiger Luft) und der zur Durchführung einer Versuchsreihe eingeschlagene Weg waren dieselben, wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

35. *Unmittelbar nach Füllen* erhielt man in reinstem Stickstoff vorstehende Beweglichkeitskurven a und b. Man

1) Für die Überlassung des Diazokörpers bin ich Hrn. Prof. Dr. Müller (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg) zu großem Dank verpflichtet.

erkannte, daß schon sehr kleine Spannungen genügten, um negative Träger (hier meist freie Elektronen) zur Gegenplatte zu bringen. Die Beweglichkeitskurve schneidet die Spannungsachse nahe bei Null. Der genaue Wert für diesen Schnittpunkt konnte nicht mit genügender Sicherheit festgelegt werden. Sicher ist, daß die daraus zu berechnende Wg. der negativen Träger viel größer ist, als sie monomolekularen Trägern entsprechen würde. In ihrem weiteren Verlaufe zeigt die Kurve keinerlei Krümmung, sondern geht stetig in die Horizontale über. Demgegenüber beginnt die Beweglichkeitskurve der positiven Träger (*b*) erst bei ziemlich hohen Werten und steigt fast geradlinig an. Aus ihrem Schnittpunkt mit der Spannungsachse berechnet man $W_+ = 1,80 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Auch nach mehreren Tagen war der Verlauf der beiden Beweglichkeitskurven noch genau derselbe, ein befriedigendes Zeichen für die große Reinheit der Versuchsbedingungen. Der Druck in der Röhre betrug etwa 500 mm.

36. Um dem reinen Stickstoff nun *spurenweise Sauerstoff zumengen* zu können, wurde bei geschlossenem Hahn H_2 und H_3 der Schliff S_3 weggenommen und mit der Wasserstrahlpumpe zunächst aller Stickstoff in der Rohrleitung abgesaugt. Dann konnte durch vorsichtiges Drehen von H_2 langsam Luft, die über P_2O_5 und zwei Kühlungen mit flüssiger Luft gereinigt war, stufenweise in die Röhre eingelassen werden.

Es zeigte sich, daß unmittelbar nach Zulassen von wenigen mm Luft die Beweglichkeitskurven nicht geändert waren. Stellte man jedoch 15 Stunden *später* unter denselben Bedingungen von neuem Beobachtungen an, so erhielt man für die negativen Träger Kurven von der Form *c* in Fig. 11. Die Beweglichkeitskurve der positiven Träger ist genau dieselbe geblieben und ergibt $W_+ = 1,77 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Ganz anders aber die Kurve für die negativen Träger. Sie zeigt bei 70 Volt einen scharfen Knickpunkt und nähert sich unterhalb dieser Spannung langsam der Abszissenachse, die sie bei 10 Volt schneidet. Die aus beiden Spannungen berechneten Wg. sind:

$$W_- = 1,95 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad 22,8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

Daß unmittelbar nach Einlassen von nur wenig Luft keine Änderungen in der Form der negativen Beweglichkeitskurve zu beachten ist, erklärt sich daraus, daß die Luftmoleküle längere Zeit brauchen, um in den eigentlichen Meßraum zu diffundieren. Eine noch 5 Stunden später unter wieder denselben Bedingungen aufgenommene Beobachtungsreihe ergab keine weitere Änderung. 15 Stunden genügten also, um eine allseits gleichmäßige Verteilung der Luftmoleküle im Innern der Röhre zu bewirken.

Wurde nun stufenweise *mehr und mehr Luft* zugelassen, so trat die untere Schleife in den negativen Beweglichkeitskurven immer weiter zurück. Die aus dem jeweiligen Schnittpunkt mit der Spannungsachse berechneten Wg. nehmen, wie die folgende Tab. zeigt, stetig ab, während die aus dem Knickpunkt errechnete Wg. immer zu demselben Wert führte. Die Beweglichkeitskurve der positiven Träger blieb stets vollkommen ungeändert und ergab immer $W_+ = 1,75 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Tabelle 10

Wg. der negativen Träger in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bei allmählichem Luftzusatz.
490 mm Stickstoff

Partialdruck der Luft mm Hg	Wg. berechnet aus	
	Schnittpunkt mit x -Achse	Knickpunkt
25	34,9	1,88
30	22,8	1,98
40	7,3	1,94
50	1,94	—

Bei einem Partialdruck der Luft von etwa 50 mm war die Schleife vollständig verschwunden und die Beweglichkeitskurve der negativen Träger nahm eine ähnliche Form wie die der positiven Träger an (Kurve *d* in Fig. 11). Bei noch mehr Zusatz von Luft änderte sich nichts wesentliches an den Beobachtungen.

37. *Nahm man nun die flüssige Luft bei K_4 weg und beobachtete kurze Zeit, nachdem das Kühlrohr Zimmertemperatur angenommen hatte, so ergab sich, daß merkwürdigerweise jetzt die Kurve für die negativen Träger dieselbe blieb,*

während die der positiven Träger nach höheren Spannungen rückte. Die zugehörigen Wg. waren:

$$w_- = 1,83 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 1,33 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} .$$

In einer früheren Versuchsreihe war das Kühlrohr K_1 unmittelbar hinter dem N_2 -Erzeugungsraum noch nicht so wirksam gestaltet, wie in den soeben beschriebenen Versuchen. Die unter diesen Bedingungen unmittelbar nach Füllung mit reinem N_2 für die Träger beiderlei Zeichens erhaltenen Beweglichkeitskurven sind in nachstehender Fig. 12 wieder-

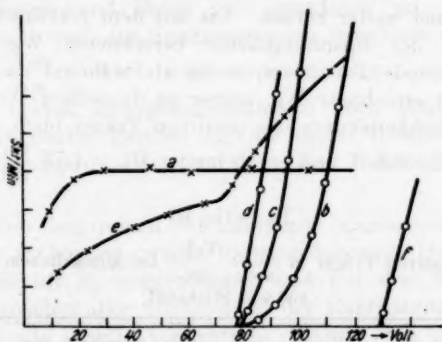


Fig. 12

gegeben. (Kurve a bzw. b.) Man erkennt, daß die Kurve für die negativen Träger dieselbe ist wie oben, während die der positiven Träger sich schleifenförmig der Spannungsachse nähert. Offenbar sind diesmal geringe Dampfspuren (wohl des Diazokörpers) mit in den Untersuchungsraum gelangt und bewirkten, daß die positiven Träger nicht ganz einheitlicher Natur sind. Denn die in Abständen von 12 Stunden später aufgenommenen Kurven c und d zeigen keine Schleife mehr und der aus dem Schnittpunkt von Kurve d berechnete Wert ergibt $W_+ = 1,70 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ in bester Übereinstimmung mit dem bei reinster Füllung erhaltenen Werte.

38. Brachte man jetzt, ohne daß vorher Luft zugelassen worden wäre, das Kühlrohr K_4 auf Zimmertemperatur, so ging

die Beweglichkeit der negativen Träger zurück auf $W_- = 1,77 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während die der positiven Träger sogar nur $W_+ = 1,03 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ betrug. 12 Stunden, nachdem das Kühlrohr erneut in flüssige Luft tauchte, erhielt man für die negativen Träger wieder Kurve *e* mit einem ausgesprochenen Knickpunkt bei etwa 75 Volt, die einer Wg. von $1,80 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ entspricht. Am nächsten Tage war auch dieser Knickpunkt völlig verschwunden und die Form der negativen Beweglichkeitskurve wieder genau dieselbe, wie unmittelbar nach Füllung. Auf die positiven Träger war das Wiedereintauchen des Kühlrohrs in flüssige Luft völlig einflußlos. Auch nach zwei Tagen betrug ihre Wg. immer noch nur $1,05 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ (Kurve *f*).

III. Über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg.

99. Es seien im folgenden noch einige Versuche über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg. in Luft mitgeteilt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie unter 14 beschrieben. Zunächst wurde mit der Wechselstromanordnung beobachtet. Positive und negative Träger bewegten sich, wie wir gesehen haben, nahezu gleichschnell mit einer Geschwindigkeit von rund $1,8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Änderung des Trägeralters hatte keinen Einfluß auf die Wrkg. Während bei den negativen Trägern nur eine einzige Beweglichkeit vorhanden war, ließen die Kurven für die positiven Träger deutlich das Vorhandensein auch langsamerer Träger erkennen. Wurde nun zwischen verdünnter H_2SO_4 und Wechselstromanordnung ein neuer 1,50 m langer Kautschukschlauch eingeschaltet, so ergab sich, nachdem einige Zeit Luft durch die gesamte Anordnung gesaugt worden war, daß die Wg. der positiven Träger jetzt auf etwa $1,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ gesunken war, während die der negativen Träger noch immer dieselbe blieb. Brachte man nun weiter über dem Wechselfelde ein Schälchen mit Wasser an, so war am folgenden Morgen, ohne daß vorher die Luft in dem allseits geschlossenen Apparat erneut worden wäre, die Wg. der positiven Träger noch immer dieselbe wie am Abend vorher, die Wg. der negativen Träger aber war jetzt

unter dem Einfluß der Wasserdampfmoleküle ebenfalls auf $1,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zurückgegangen. Änderung des Trägeralters führte auch jetzt stets zu derselben Wg.

40. Die soeben mitgeteilten Ergebnisse über den Einfluß von Dämpfen auf die Wg. konnten mit dem Netzkondensator bestätigt werden. Die folgenden Beobachtungen (Tab. 11) wurden stets bei derselben Strömungsgeschwindigkeit angestellt und verdienen daher vor allem als Relativwerte Beachtung. Wurde das auf seiner Innenwand mit Fett beschichene Glasröhrchen und der Kautschukschlauch nacheinander wieder weggenommen, so ging dadurch die Wg. wie aus der Tab. hervorgeht, nicht sofort auf ihren ursprüng-

Tabelle 11

Bemerkungen über den Luftweg vor Eintritt in den Netzkondensator	Wg. in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	
	w_-	w_+
1. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Netzkondensator	2,40	1,75
2. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Kautschukschlauch \rightarrow Netzkondensator . . .	2,40	1,45
3. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Kautschukschlauch \rightarrow Fettröhrchen \rightarrow Netzkondensator . . .	2,40	1,42
4. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Fettröhrchen \rightarrow Netzkondensator . . .	2,40	1,42
5. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Netzkondensator	2,40	1,42
6. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Netzkondensator. Am folgenden Morgen . . .	—	1,53
7. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Netzkondensator. Nach 3 stündigem Durchsaugen . . .	—	1,59
8. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Netzkondensator. Nach weiteren 2 Stunden . . .	2,40	1,64
9. Wattefilter \rightarrow verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Kautschukschlauch \rightarrow Netzkondensator . . .	2,40	1,47

lichen Wert zurück, sondern stieg nur ganz allmählich im Laufe der Zeit wieder an, um sofort nach Wiederanbringen des Kautschukschlaches auf ihren alten Wert herabzusinken. Das nur sehr langsame Wiederansteigen der Wg. der positiven Träger zeigt an, daß die Dämpfe an den Gefäßwänden sehr stark festgehalten werden, was eine neue Bestätigung der schon von den Herren Lenard und Ramsauer¹⁾ hierüber

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Wirkungen ultraviolettten Lichtes auf Gase, 1910 u. 1911. Verlag Winter, Heidelberg.

gemachten Beobachtungen bildet. Ersetzte man das Wattenfilter durch ein frisch ausgeglühtes Asbestfilter, so waren die beobachtbaren Wg.

$$w_- = 2,40 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad \text{bzw.} \quad w_+ = 2,00 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Man erkennt aus dem Gesagten, daß *Kautschukdämpfe* offenbar *einen besonderen Einfluß auf die Beweglichkeit der positiven Träger besitzen, während sie die Wg. der negativen Träger nicht herabsetzen*. Hierdurch erfahren die Beobachtungen der Herren Erikson und Loeb (49) über Alterungserscheinungen der El-Träger eine von der seitherigen abweichende Deutung.

41. Da ein α -Strahlen aussendendes Präparat bekanntlich immer Ozonbildung in der umgebenden Luft hervorruft und andererseits bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen auch immer Wassermoleküle zugegen waren, so wäre die Annahme von Bildung fester oder flüssiger Reaktionsprodukte unter der Einwirkung der α -Strahlung (wie z. B. H_2O_2) und Anlagerung des monomolekularen Trägers an diese Kerne im vorliegenden Falle nicht ausgeschlossen. Die Ergebnisse unserer Beobachtungen in reinem Stickstoff lassen jedoch erkennen, daß auch selbst bei völligem Ausschluß fester oder flüssiger Kerne (in reinem Stickstoff, wo nur N_2 -Moleküle vorhanden sind, fehlen die zur Bildung solcher Kerne notwendigen Bestandteile) Anhäufungen mehrerer Moleküle als (positive) El-Träger vorkommen (53, 55), daß also die *Gegenwart von festen oder flüssigen Produkten zur Bildung von El-Trägern, die aus einem größeren Molekülkomplex bestehen, nicht notwendig ist*.

42. Wir haben oben gesehen, daß *im Falle sehr reiner Luft, sowie, wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, kein Einfluß des Trägeralters auf die Wg. beobachtbar war*. Es gibt jedoch offenbar auch einen *zwischenliegenden Zustand, wo ein solcher Einfluß wohl zu erkennen ist*. Wurde wieder mit der Wechselstromanordnung gearbeitet und war die zu untersuchende Luft nur mit geringen Dampfspuren verunreinigt, dann erhielt man bei verschiedener Spannung in der Trägererzeugungskammer folgende Wg.:

Tabelle 12

Wg. in schwach verunreinigter Luft bei verschiedenem Trägeralter

Spannung in der Hilfskammer Volt	Trägeralter sec	w_-		w_+	
		cm	Volt	cm	Volt
		sec	cm	sec	cm
4	1,2		1,57		1,28
6	0,8		1,63		1,35
12	0,4		1,70		1,72
100	0,05		1,77		1,73

Man erkennt, daß mit abnehmendem Trägeralter die Wg. der positiven Träger diesmal zunimmt, und sich mehr und mehr derjenigen der negativen Träger nähert. Auch die negativen Träger erfahren eine kleine aber deutliche Zunahme ihrer Geschwindigkeit. Diese Beobachtungen stehen in voller Übereinstimmung mit den zum ersten Male von Hrn. Becker und dann in neuerer Zeit auch von verschiedenen anderen Seiten gemachten Beobachtungen über die *Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter*. Die neueren Beobachter allerdings finden vollständige Unabhängigkeit der negativen Träger von ihrem Alter. (Siehe unter 49).

IV. Literaturbesprechung

43. Die im Laufe der Zeit zur Beantwortung der Frage nach der Größe und Beschaffenheit der gewöhnlichen Elektrizitätsträger angestellten Beobachtungen sind äußerst zahlreich. Ohne daß es dabei gelungen wäre, zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen, zeigen insbesondere die gerade in den letzten Jahren von amerikanischer Seite veröffentlichten Untersuchungen eine erstaunliche Fülle, die jedoch eher dazu geeignet ist, den klaren Überblick über die vorliegenden Erscheinungen zu trüben, als neue Tatsachen zutage zu fördern. Auch an *zusammenfassenden Berichten* über das gesamte Erscheinungsgebiet fehlt es nicht. Hier wäre vor allem der erst vor kurzem erschienene Beitrag von Hrn. K. Przibram zu erwähnen¹⁾, der wegen seiner Vollständigkeit und Gründlichkeit Beachtung verdient. Ich kann mich daher darauf beschränken, nur diejenigen Arbeiten besonders zu besprechen, die entweder in unmittelbarem Zusammenhang

1) K. Przibram, Handb. d. Phys. v. Geiger u. Scheel, Bd. 22, 1926.

mit den im vorhergehenden geschilderten Beobachtungen stehen oder sonst noch keine befriedigende Beleuchtung in der Literatur gefunden haben.

44. Hier wäre vor allem eine Arbeit der Herren Mc Lennan und Keys¹⁾ über das Verhalten der Wg. bei sehr hohen Drucken zu erwähnen. Diese Herren fanden in nachstehender Figur verzeichnete Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck, der sich in ihren Beobachtungen bis hinauf zu 180 Atm. erstreckte. Man erkennt, daß anfangs die Beweglichkeit der

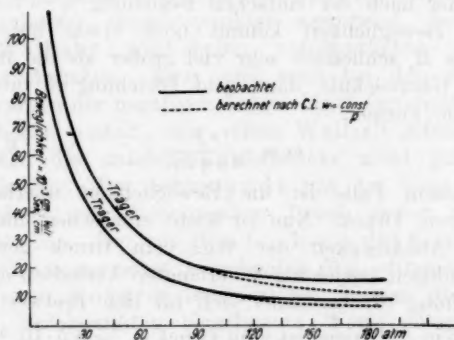


Fig. 13

Träger beiderlei Zeichens genau umgekehrt proportional mit dem Druck abnimmt. Bei etwa 100 Atm. aber tritt Abweichung von diesem Verhalten ein. Von nun an bleibt die auf Grund des Gesetzes $\omega = \text{const}/p$ berechnete Beweglichkeit hinter der beobachteten zurück. Eine Erklärung dieser Tatsache ist heute nicht mehr schwierig. Wie Hr. Lenard²⁾ gezeigt hat, gilt die von ihm abgeleitete Wanderungsformel

$$(4) \quad \omega = \frac{3(1+\mu)\Omega\mu}{2\sqrt{\mu(3+\mu)}} \frac{eF}{8\pi(R+R_1)^3W} \quad R_1 \ll L$$

nur, solange der Trägerradius (R_1) sehr viel kleiner ist als die freie Weglänge der Gasmoleküle (L). Diese aber beträgt bei 100 Atm. etwa $10 \cdot 10^{-8}$ cm, nähert sich also bereits stark der Größenordnung des Trägerradius (etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm). In diesem Falle gilt, wie in der erwähnten Veröffentlichung ein-

1) Mc Lennan u. Keys, Phil. Mag. 30. S. 484. 1915.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 60. S. 329. 1919; 61. S. 665. 1920.

gehend gezeigt wird, die obige Beziehung nicht mehr genau, sondern ist zu ersetzen durch die Gleichung:

$$(5) \quad \omega = \frac{eF}{6\pi\eta R_t} \left(1 + A' \frac{L}{R_t}\right), \quad R_t \cong L$$

wobei A' in erster Annäherung als konstant zu betrachten ist. In dem Gültigkeitsbereich dieser Gleichung haben wir für die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck

$$(5a) \quad \omega = \frac{\text{const}}{p} + \text{const},$$

d. h. zu der nach der einfachen Beziehung $\omega = \text{const}/p$ berechneten Beweglichkeit kommt noch etwas hinzu. Wird der Radius R_t schließlich sehr viel größer als die freie Weglänge der Gasmoleküle, dann geht Gleichung (5) über in die Stokessche Formel.

$$(6) \quad \omega = \frac{eF}{6\pi\eta R_t} \quad R_t \gg L$$

In diesem Falle ist die Beweglichkeit überhaupt unabhängig vom Druck. Nun ist leicht einzusehen, daß die beobachtete Abhängigkeit der Wg. vom Druck gerade dem durch die obigen Beziehungen verlangten Verhalten entspricht. Aus Gleichung (6) berechnet sich für den Endwert der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Druck $\omega_{\infty} = 8,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Der Trägerradius ist dabei aus der für eine Atm. beobachteten Wg. mit Hilfe von Gl. 4 berechnet ($R_t' = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Man erkennt aus dem Gesagten, daß die Beobachtung der Herren McLennan und Keys durchaus nicht „dunkel und nebensächlich“ ist, wie ein in diesen Dingen anscheinend erfahrener Beobachter noch vor kurzem darzustellen versuchte (Loeb, Phil. Mag. 48, 1924, 451), sondern diese Erscheinung bildet einen unmittelbaren experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Überlegungen Hrn. Lenards.

45. Auch bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre fand Kovarik¹⁾, der diese Verhältnisse zum ersten Male untersuchte, daß zunächst die Wg. der negativen Träger umgekehrt proportional mit dem Druck zunehme, dann aber unterhalb etwa 100 mm plötzlich anfang stark zu steigen. Wellish²⁾,

1) A. F. Kovarik, Phys. Rev. 30. S. 415. 1910.

2) E. H. Wellish, Amer. Journ. Sc. 39. S. 583. 1915; 44. S. 1. 1917; Phil. Mag. 31. S. 186. 1916.

der mit einer Anordnung arbeitete, die der unsrigen sehr ähnlich war, fand, daß unterhalb etwa 100 mm die Beweglichkeitskurve der negativen Träger in Luft eine Form besitze wie etwa Kurve *c* in Fig. 11, während bei höheren Drucken der untere Kurvenast völlig verschwunden war und die Kurve keinen Knickpunkt mehr aufwies. Allerdings ging bei Wellish bei diesen tiefen Drucken die Beweglichkeitskurve immer durch den Nullpunkt, auch verlor das untere Kurvenstück von tieferen zu höheren Drucken übergehend immer mehr an Höhe, bis es schließlich ganz verschwunden war. Hr. Loeb¹⁾, der von anderen Gesichtspunkten ausgehend, die Beobachtungen Wellishs wiederholte, veröffentlichte etwas abweichende Angaben. Zwar sind auch bei ihm die Beweglichkeitskurven der negativen Träger bei diesen tiefen Drucken von ähnlicher Gestalt, wie schon Wellish gefunden hatte, doch gehen die unteren Kurvenstücke nicht genau durch den Nullpunkt. Der Schnittpunkt mit der Spannungsachse rückt jedoch mit abnehmendem Druck immer näher zum Nullpunkte hin. Die von Hrn. Loeb aus den Schnittpunkten mit der Spannungsachse berechneten Wg. stimmen ungefähr mit den von Kovarik beobachteten Werten überein. Die aus den Knickpunkten berechneten Werte entsprechen sowohl bei Wellish als auch bei Hrn. Loeb immer den gewöhnlichen Wg. Über unsere Deutung dieses Ergebnisses siehe unter 56 Schluß.

Hr. Loeb knüpft die weitere Deutung dieser Erscheinung an eine von J. J. Thomson²⁾ gemachte Annahme, wobei die gewöhnlich beobachtbare Wg. von etwa $2 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ monomolekularen Trägern zugeschrieben wird. Bevor ein Elektron sich an ein Gasmolekül anlagere, müsse es dieses im Durchschnitt *n*-mal treffen und erst beim nächstfolgenden Zusammenstoß fände ein dauerndes Festhaften des Elektrons statt, mit dem Ergebnis eines monomolekularen Trägers. So würde es sich erklären, daß mit abnehmendem Drucke die unteren Kurvenstücke immer mehr in Erscheinung treten, während die Knickpunkte von Trägern herrührten, die in der Hilfskammer genügend Zeit hatten, sich anzulagern.

1) L. B. Loeb, Phys. Rev. 17. S. 89. 1921.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 30. S. 321. 1915.

Aus seinen Beobachtungen sucht Hr. Loeb die Zahl n für Luft zu berechnen und hat dies auch für eine Reihe anderer Gase durchgeführt¹⁾; doch sind sowohl die Ergebnisse dieser Berechnungen als auch die Hilfsannahmen, zu denen man gezwungen ist, um in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu bleiben, sehr unbefriedigend. Man kann Hrn. Loeb durchaus nicht zustimmen, wenn er seine Beobachtungen als „einen quantitativen Beweis für die Richtigkeit der Thomsonschen Theorie von der Natur der Träger“ hinstellt; dazu sind die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung zu groß. Er läßt auch selbst bald nachher bei anderer Gelegenheit²⁾ stärkere Zweifel an der Annahme aufkommen, daß die gewöhnlichen Träger monomolekular seien.

46. Was die *positiven Träger* anbelangt, so hatte Todd³⁾ deren Wg. bei kleinen Drucken genauer untersucht und eine ähnliches Verhalten wie bei den negativen Trägern gefunden, indem auch ihre Wg. bei tiefen Drucken (in diesem Fall allerdings erst unterhalb etwa 1 mm Hg) schließlich anfang plötzlich stark zu steigen. Demgegenüber hatte Wellish gefunden, daß bei den positiven Trägern bis herab zu den tiefsten Drucken die Wg. stets umgekehrt proportional mit dem Druck zunahm. Eine Aufklärung dieses Widerspruchs liegt bis heute nicht vor.

47. Der *Einfluß der Temperatur auf die Wg.* ist zum ersten Male von Philipps⁴⁾ näher untersucht worden. Er fand in dem von ihm verwandten Temperaturbereich, der sich von 94° bis 411° abs. erstreckte, direkte Proportionalität der Beweglichkeit mit der abs. Temperatur. Nur bei tiefen Temperaturen traten Abweichungen auf. So ist bei 94° die Beweglichkeit nur halb so groß, als man nach direkter Proportionalität erwarten sollte. Nach Sutherland⁵⁾ werden die Philipps'schen Beobachtungen viel besser wiedergegeben durch die Gleichung

$$\omega = A \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}}$$

1) L. B. Loeb, Phil. Mag. 43. S. 229. 1922; Proc. Nat. Acad. Sc. 9. S. 335. 1923; H. B. Wahlin, Phys. Rev. 19. S. 174. 1922.

2) L. B. Loeb, Verh. d. D. Phys. Ges. 3. S. 44. 1924.

3) A. Todd, Phil. Mag. 22. S. 791. 1911; 25. S. 163. 1913.

4) Philipps, Proc. Roy. Soc. 78. S. 167. 1906.

5) W. Sutherland, Phil. Mag. 18. S. 341. 1909.

wobei A eine Konstante und C die Sutherlandsche Konstante der inneren Reibung bedeutet. Diese Beziehung aber ist, wie wir unter 27 hergeleitet haben, dieselbe, wie die aus der Lenardschen Wg.-Formel folgende Abhängigkeit für die Wg. von der Temperatur.

Zu nicht ganz übereinstimmenden Ergebnissen kommt Kovarik.¹⁾ Wenn wir die von ihm bei einem bestimmten Druck und bestimmter Temperatur für die negativen Träger beobachteten Beweglichkeiten nach der Lenardschen Wg.-Formel auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur umrechnen, so findet man, daß in der Gegend der Zimmertemperatur die umgerechnete Wg. etwas zunimmt und erst bei höheren Temperaturen sich einem Grenzwert zu nähern scheint, der etwa bei $2,9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ liegt. Bei sehr tiefen Temperaturen (-180°) nimmt die Wg. in Übereinstimmung mit Philipps auffallend niedere Werte an.

Will man aus diesen und den eigenen Beobachtungen Schlüsse ziehen über die Abhängigkeit der Wg. von der Temperatur, so ist dabei wohl zu beachten, daß möglicherweise mit der Temperatur sich auch der Trägerradius änderte, wodurch ein Einfluß der Temperatur auf die Wg. unveränderter Träger vollkommen verdeckt werden könnte. Sowohl bei unseren Reinheitsversuchen, wie in den Beobachtungen von Philipps, wo offenbar viel Dämpfe vorhanden waren, ergeben sich, wenn man die beobachteten Werte mit Hilfe der Lenardschen Wg.-Formeln auf Zimmertemperatur umrechnet, immer dieselben Werte für die Wg. Wir haben hier offenbar etwas Ähnliches vor uns wie beim Einfluß des Trägeralters auf die Wg., der auch weder im reinsten Gase noch bei Gegenwart vieler Dämpfe beobachtbar war. Man wird daher nicht fehl gehen, aus der Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen über den Temperatureinfluß zu schließen, daß bei konstantbleibendem Trägerradius die Beweglichkeit sich der Lenardschen Wg.-Formel entsprechend mit der Temperatur ändert. Sind nur äußerst wenig Dämpfe vorhanden (wie in den Beobachtungen Kovariks und bei meinen eigenen unter 27 mitgeteilten Beobachtungen), dann nimmt mit steigender Temperatur die Wg. infolge Verkleinerung des Trägerradius etwas zu, nähert

1) A. F. Kovarik, Phys. Rev. 30. S. 415. 1910.

sich aber bald einem Grenzwert. Bei den sehr tiefen Temperaturen findet offenbar Kondensation auf den Trägern statt, so daß der Trägerkomplex stark an Größe zunimmt.

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Untersuchungen lassen die Beobachtungen von Hrn. Erikson¹⁾ überhaupt keinen Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit erkennen, ohne daß für dieses nach aller Erfahrung bedenkliche Ergebnis eine Erklärung vorhanden wäre. Erst bei sehr tiefen Temperaturen findet auch er merklich niedrigere Werte.

48. Während fast alle Beobachter sowohl bei den positiven wie bei den negativen Trägern immer nur eine einzige Beweglichkeit gefunden hatten, ist zum ersten Male von Hrn. Haines²⁾ bei Wasserstoff die *gleichzeitige Gegenwart* von vier *verschiedenen Gruppen* aber auch nur der negativen Träger angegeben worden.

Ähnliche Ergebnisse hat für Luft und für Träger beiderlei Zeichens vor allem Hr. Nolan³⁾ erhalten. Er findet in mehreren Arbeiten, daß die Beweglichkeitskurven für die Träger beiderlei Zeichens auch in besonders getrockneter Luft deutlich ausgeprägte Knickpunkte aufweisen, die auf das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer konstanter Trägergruppen schließen lassen sollen. Die größten von Hrn. Nolan beobachteten Wg. sind $24 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Demgegenüber haben die eingehenden Untersuchungen der Herren Busse⁴⁾ und Blackwood⁵⁾ gezeigt, daß unter reinen Versuchsbedingungen keinerlei Anzeigen für das Auftreten verschiedener Trägergruppen zu erhalten sind. Ebenso haben auch meine Beobachtungen *nie mit Sicherheit Knickpunkte in den Beweglichkeitskurven erkennen lassen* (26). Wenn solche auftraten, so waren sie immer auf Unregelmäßigkeiten der Elektrometeranordnung zurückzuführen. Vollends war es, wie allen anderen Beobachtern, auch mir gänzlich unmöglich, in Luft größere Wg. als etwa $2,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zu erhalten. Nur insofern stimmen meine

1) H. A. Erikson, Phys. Rev. 3. S. 157. 1914.

2) W. B. Haines, Phil. Mag. 30. S. 503. 1915; 31. S. 339. 1916.

3) I. Nolan, Proc. Irish. Acad. 33. A. 10. 1916; 35. A. 38. 1920; 36. A. 31. 1922; 74. 1923; Phys. Rev. 24. S. 16. 1924.

4) W. Busse, Diss. Heidelberg 1924; Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

5) O. Blackwood, Phys. Rev. 16. 1920; 20. S. 499. 1922.

Beobachtungen mit denen von Hrn. Nolan überein, als auch sie bei den positiven Trägern unter geeigneten Bedingungen die gleichzeitige Gegenwart langsamerer Träger erkennen lassen (26, 39).

Es seien hier noch Beobachtungen von Hrn. Wahlin¹⁾ erwähnt, deren Deutung allerdings fraglich ist. Auch er glaubt, nach der Wechselstrommethode in den Beweglichkeitskurven der positiven Träger in getrockneter Luft Knickpunkte beobachtet zu haben und gibt für die zugehörigen Wg. an:

$$w_- = 1,89 \quad 1,57 \quad 1,35 \quad 1,20 \quad 1,10 \quad 0,97 \quad \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Noch größere Wg. als $1,89 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ konnte auch dieser Beobachter nicht feststellen. Mit abnehmendem Trägeralter traten die kleineren Wg. mehr und mehr zurück. Die negativen Träger zeigten nichts von diesen Erscheinungen.

Nach alledem muß man wohl annehmen, daß die Trägergrößen nicht auf konstant bleibende Trägergruppen verteilt sind.

49. Es ist nun noch die vielbehandelte Frage des Einflusses des Trägeralters zu betrachten, worüber eine große Anzahl Veröffentlichungen aus der letzten Zeit vorliegen. Wir haben zunächst darauf hinzuweisen, daß ein Teil der Schlüsse aus diesen Beobachtungen nicht so neu ist, als es hingestellt wird. Wie schon oben bemerkt (42), ist zum ersten Male von Hrn. Becker²⁾ im Jahre 1911 der Einfluß des Trägeralters auf die Beweglichkeit näher untersucht worden mit dem Ergebnis, daß mit abnehmendem Trägeralter die Wg. der positiven und negativen Träger etwas zunahm. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte zehn Jahre später Hr. Erikson.³⁾ Er fand mit Hilfe der Strömungsmethode, daß die Wg. der positiven und negativen Träger in Luft, unmittelbar nach ihrer Erzeugung gemessen, gleich groß ist und etwa $1,8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt. Nach Bruchteilen von Sekunden aber sinkt die Wg. der positiven Träger auf $1,35 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herab, während die der negativen Träger ihren Anfangswert immer beibehält.

1) H. B. Wahlin, Phil. Mag. 49. S. 566. 1925.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 209. 1911.

3) H. A. Erikson, Phys. Rev. 20. S. 117. 1922; 24. S. 502. 1924; 24. S. 622. 1924; 26. S. 465. 1925; 26. S. 629. 1925.

Dieses Ergebnis ist dann auch auf andere Gase ausgedehnt worden. Zur Untersuchungen gelangten u. a. die in folgender Tabelle verzeichneten Fälle:

Tabelle 14

Natur der Träger				Wg. unmittelbar nach Bildung		Wg. kurze Zeit später	
				w_+	w_-	w_+	w_-
In Luft erzeugte Träger	in Luft			1,87	1,87	1,36	1,87
" O ₂	" " " O ₂			1,87	1,87	1,36	1,87
" N ₂	" " " N ₂			1,87	1,87	1,36	1,87
" CO ₂	" " " Luft			1,87	1,87	1,36	1,87
" Ar	" " " Luft			1,87	1,87	1,36	1,87
" H ₂	" " " Luft			1,87	2,05	1,36	2,05

Die Beobachtungen waren unabhängig davon, ob die Träger durch α - oder γ -Strahlen erzeugt wurden, oder ob die Träger von einem glühenden Platindraht ausgingen. Auch war es gleichgültig, ob man gewöhnliche Zimmerluft oder besonders getrocknete Luft zur Untersuchung verwandte. Nur bei Wasserstoff war auch die anfängliche Wg. der positiven Träger etwas kleiner, als die der negativen Träger.

Fast gleichzeitig mit Hrn. Erikson gelangte Hr. Wahlin¹⁾, der die Beweglichkeit nach der Wechselstrommethode bestimmte und seine Träger in einer Hilfskammer erzeugte, zu denselben Ergebnissen für Luft und konnte sie später auch auf die einatomigen Edelgase ausdehnen. Gegen die Zuverlässigkeit der Beobachtungen von Hrn. Wahlin hat Hr. Loeb²⁾ Einspruch erhoben, indem er glaubte, darauf hinweisen zu müssen, daß möglicherweise infolge von Kraftliniendurchgriff der Einfluß einer Änderung der Spannung in der Hilfskammer die Beobachtungsergebnisse Hrn. Wahlins nur vortäuschte. Bei den Untersuchungen von Hrn. Loeb³⁾ ist dieser Einfluß allerdings recht beträchtlich, doch betont Hr. Wahlin⁴⁾, daß bei seinen Untersuchungen eine Täuschung durch derartige Mängel ausgeschaltet war.

Auch in Ätherdampf hat man eine allerdings nur sehr ge-

1) H. B. Wahlin, Phys. Rev. 20. S. 267. 1922; Proc. Nat. Acad. Sc. 10. S. 475. 1924.

2) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.

3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. Dez. 1923. 771.

4) H. B. Wahlin, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 606. 1925.

ringe Änderung der Beweglichkeit der positiven Träger festzustellen geglaubt.¹⁾ Für ungealterte positive und negative Träger ist die Wg. gleich groß und beträgt $0,22 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ während sie für gealterte positive Träger nur $w_+ = 0,195 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt. Es scheint mir zweifelhaft, ob eine solch geringe Änderung mit dieser Genauigkeit überhaupt feststellbar ist oder nicht innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. (Über den Wert und die Zuverlässigkeit solcher mit dem Anseheine größter Genauigkeit bestimmter Zahlenangaben dieses selben Beobachters vgl. auch unter 50, S. 69.)

Die Herren Erikson und Loeb erklären ihre Beobachtungen dahin, daß sie die unmittelbar nach Bildung der Träger gemessenen und für beide Zeichen gleich große Wg. monomolekularen Trägern zuschreiben. Während die negativen Träger auch in der Folgezeit immer monomolekular bleiben sollen, lagere sich der positive Träger bald nach seiner Bildung an neutrale Gasmoleküle an, wodurch seine Wg. von 1,8 auf $1,35 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herabgesetzt werde.

Alle diese Beobachtungen widersprechen an sich unseren Erfahrungen über die Wg. von El-Trägern nicht. Daß auch in getrockneten Gasen ein Einfluß des Trägeralters auf die Wg. beobachtet wurde, läßt nach unseren Ergebnissen erkennen, wie wenig wirksam die benutzte Reinigung gewesen sein muß. Gerade dieses Beispiel zeigt auch, wie wenig Wert bei all diesen Arbeiten, obgleich sie *nach* den wegweisenden Untersuchungen der Herren Lenard und Ramsauer und von Hrn. Becker erschienen sind, auf restlose Beseitigung aller Dampfspuren gelegt worden ist, obwohl doch gerade dies nach den Ergebnissen der soeben genannten Arbeiten die erste Grundforderung zu einem Weiterschreiten in der Erkenntnis der Natur der gewöhnlichen El-Träger gewesen wäre. Die Abnahme der Wg. der positiven Träger ist nach unseren Ergebnissen nur durch *Anlagerung an Dampfmoleküle und nicht durch Anlagerung an neutrale Gasmoleküle* zu erklären (40).

In voller Übereinstimmung mit unserer Erfahrung, daß die *Abhängigkeit der Wg. vom Trägeralter nicht mehr beobachtbar ist, wenn sehr viele Dampfmoleküle zugegen sind*, stehen die

1) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.

Beobachtungen von C. T. R. Wilson¹⁾ über die Dampfkondensation an El-Trägern. Hr. Wilson fand, daß die zur Nebelbildung notwendige Übersättigung *unabhängig* ist von der Zeit, die zwischen Erzeugung der Träger und der Hervorbringung der Übersättigung verstreicht, was anzeigt, daß die Kerne, an denen Kondensation immer stattfindet, in beiden Fällen von gleicher Größe sind.

50. Schließlich gehört hierher auch die „Theorie“ Hr. Loeb's²⁾, welche versucht, die Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu deuten. Hr. Loeb geht dabei aus von der Annahme, daß ein geladenes Molekül Fernkräfte auf benachbarte neutrale Gasmoleküle ausübe. Dadurch erscheint die freie Weglänge der Träger verkürzt gegenüber der freien Weglänge ungeladener Gasmoleküle. Die Größe dieser Verkürzung hat J. J. Thomson³⁾ unter der Annahme eines bestimmten Kraftgesetzes zwischen dem geladenen Molekül und den ungeladenen Nachbarmolekülen jüngst neu berechnet. Setzt man den dabei gewonnenen Ausdruck für die freie Weglänge der Träger in die von Langevin angegebene Wanderungsformel ein, so erhält man nach einigen Umformungen für die Wg. eines Trägers in einem Gas von der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Molekulargewicht M beim Drucke p die Beziehung

$$w = \frac{A \sqrt{\frac{1+b}{b}}}{\frac{p}{760} \sqrt{(s-1)M}}$$

wobei A eine Konstante und b das Verhältnis der Trägermasse zur Masse eines Gasmoleküls bedeutet. Hr. Loeb kommt somit zu folgenden bemerkenswerten Folgerungen: Die Beweglichkeit ändert sich umgekehrt proportional mit dem Druck. Sie ist außerdem völlig unabhängig von der Temperatur. Auch der Einfluß der Masse des Trägers auf die Wg. ist sehr gering. In den extremsten Fällen würden sich die Wg. wie 1,4 : 1 verhalten. Da außerdem in dem obigen Ausdruck der Trägerradius überhaupt nicht vorkommt, so muß er schließen, daß,

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 193. S. 289. 1900; Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 277. 1912.

2) L. B. Loeb, Phil. Mag. 48. S. 446. 1924.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. S. 342. 1924.

abgesehen von dem geringen Einfluß der Trägermasse, es unmöglich sei, aus Beweglichkeitsmessungen etwas über die Natur der Träger auszusagen.

Hierzu wäre folgendes zu bemerken: ist schon die Ausgangsgleichung, die Hr. Loeb seinen Betrachtungen zugrunde legt, die *Langevinsche Wg.-Formel*, wie von anderer Seite gezeigt worden ist¹⁾, unzutreffend infolge nachgewiesener Mängel in ihrer Herleitung und zweifelhaft in ihren Grundlagen, so ist aber außerdem auch nicht einzusehen, wie Hr. Loeb dazu kommt, seine Folgerungen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu finden. Dies gilt vor allem in bezug auf die Abhängigkeit der Wg. von der Temperatur. Hier schreibt Hr. Loeb den nach meinem Empfinden weniger sorgfältig durchgeführten Beobachtungen von Hrn. Erikson große Genauigkeit zu, ohne auf die anderen, widersprechenden Beobachtungen gebührend Rücksicht zu nehmen (vgl. u. 47). Die Alterungserscheinungen führt Hr. Loeb lediglich auf Wirkung des Massenfaktors $\sqrt{\frac{1+b}{b}}$ zurück.

Steht somit die „Theorie“ Hrn. Loeb's in mancher Hinsicht in Widerspruch mit der Erfahrung, so muß es als ein Zufallsergebnis betrachtet werden, wenn sie in bezug auf den Absolutwert der Wg. in verschiedenen Gasen und Dämpfen angenähert richtige Werte ergibt.²⁾ Indessen ist auch hier bei näherem Zusehen die Übereinstimmung recht dürftig. So berechnet Hr. Loeb z. B. für die Wg. in Luft $w = 1,12 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Die von uns beobachteten Wg. sind demgegenüber etwa doppelt so groß. Hr. Loeb selbst beobachtete in einer eigens diesem Zwecke gewidmeten früheren Veröffentlichung³⁾ als Absolutwert der Wg. der negativen Träger in Luft $w = 2,18 \pm 0,04 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, während er in einer nach Veröffentlichung seiner „Theorie“ erschienenen Arbeit⁴⁾ einen erheblich

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**. S. 665. 1920; H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **62**. S. 358. 1920; Jb. d. Radioaktiv. u. Elektr. **18**. S. 201. 1921. Man beachte auch die dort (S. 213) sich findende Bemerkung zu Hrn. Loeb's Folgerungen aus seinen Beobachtungen über die Wg. bei sehr hohen elektrischen Feldstärken (Loeb, Phys. Rev. **8**. S. 633. 1916).

2) L. B. Loeb, Phil. Mag. **49**. S. 517. 1925.

3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. S. 537. Okt. 1923.

4) L. B. Loeb u. M. F. Ashley, Proc. Nat. Acad. Sc. **10**. S. 351. 1924.

kleineren Wert findet, der dem von ihm theoretisch geforderten wesentlich näher kommt. Weshalb dieser zweite Wert kleiner ausfallen mußte, wäre erst noch aufzuklären. Da es sich jedoch hierbei um Untersuchungen in einem Luft-Ammoniakgemisch handelte, so liegt es eigentlich auf der Hand anzunehmen, daß Spuren von NH_3 -Dämpfen, die nicht leicht restlos zu beseitigen sind, offenbar sehr nachteilig auf die Wg. in anscheinend reiner Luft eingewirkt haben. Auffallend ist noch, daß Hr. Loeb den von ihm früher mit dem Anspruch auf größte Genauigkeit festgestellten Absolutwert für die Wg. in Luft jetzt vollkommen verschweigt und kritiklos über ihn hinweggeht. In einer neuen, nur wenige Monate später erschienenen Veröffentlichung¹⁾ vermutet Hr. Loeb, daß seine „Theorie“ wahrscheinlich falsch ist. In einer folgenden Arbeit²⁾ über die Wg. in reinem HCl -Gas und HCl -Luftmischungen ergeben sich für den Verfasser anscheinend völlig neue Anhaltspunkte zur Annahme einer Komplexbildung der Träger. Uns sind diese Anhaltspunkte (bei Zusatz von HCl -Dämpfen zu reiner Luft wird die Wg. anfänglich viel stärker herabgesetzt als durch Änderung der Dichte irgendwie erklärbar ist) bereits bekannt, so daß wir nicht näher auf sie einzugehen brauchen. In seiner letzten mir bekannt gewordenen Veröffentlichung³⁾ schließlich gelangt Hr. Loeb auf Grund neuer Überlegungen (die den Überlegungen zugrundeliegenden Tatsachen haben in der Zwischenzeit keinerlei Änderung erfahren, noch sind sie in irgendeiner Richtung hin wesentlich ergänzt worden) zur Ansicht, daß der *Trägerradius* doch ein für die Wg. sehr maßgebendes Bestimmungsstück ist. Seine frühere Theorie will er jetzt als „erste Annäherung und als einen wegen seiner Einfachheit und Freiheit von Annahmen interessanten Versuch“ gelten lassen! —

V. Deutung der Versuchsergebnisse in Zusammenhang mit allem Bekanntem

51. Die Kernfrage, um deren Beantwortung es sich bei der Deutung unserer Versuchsergebnisse dreht, ist die Frage nach dem Aufbau der gewöhnlichen El -Träger. Wenn man

1) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 11. S. 428. 1925.

2) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sc. 12. S. 35. 1926.

3) L. B. Loeb, Journ. Frankl. Inst. S. 279. März 1926.

mit Hilfe der Lenardschen Wg.-Formel (Gl. 4) für verschiedene Trägerradien die zugehörigen Wg. in Luft berechnet, so ergibt sich, daß Wg., die auf monomolekulare Träger schließen ließen, nie mit Sicherheit beobachtet worden sind und es ist das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen, daß trotz größter Sorgfalt und trotz aller darauf hinzielenden Bemühungen es auch in reinsten Gasen unmöglich war, wesentlich größere Wg. als man gemeinhin den El-Trägern in Luft zuschrieb, zu beobachten.

Die größten von uns gefundenen Wg. waren $w_- = 2,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

bzw. $w_+ = 2,00 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, was einem Trägerradius von 4,1

bzw. $4,7 \cdot 10^{-8}$ cm entsprechen würde. Der Trägerradius erscheint also selbst im reinsten Gase etwa dreimal so groß, als der Radius eines einzelnen Luftmoleküls.¹⁾

52. Wir haben schon erwähnt, daß es nicht an Versuchen fehlte, diese erhebliche Größe des Trägerradius als nur scheinbar zu betrachten, indem man dem geladenen Molekül die Fähigkeit zuschrieb, über seinen gaskinetischen Querschnitt hinaus elektrische Kräfte auszuüben, welche neutrale Gasmoleküle merklich aus ihrer Bahn ablenken könnten und welche in unserer Wg.-Formel nicht berücksichtigt sind. Wären die Träger tatsächlich monomolekular, so würde der nach unserer Formel berechnete Trägerradius durch seinen Überschuß über den Molekülradius ein Maß dafür ergeben, wie weit sich diese Kräfte in die Umgebung des Moleküls hinaus merklich erstreckten.

Gegen diese schon sehr früh gemachte Annahme elektrischer Fernkräfte hat Hr. Lenard Bedenken geäußert²⁾, indem er die Notwendigkeit ihrer Einführung durch keinerlei Anhaltspunkte begründet sah, so daß dieselbe als willkürlich erscheinen mußte. Hr. Lenard stützte sich dabei besonders auf die damals vorliegenden Erfahrungen an Kathodenstrahlen.³⁾

1) Ähnliche Angaben für die kleinsten Träger in reiner Luft finden sich bereits bei Herrn Lenard (Ann. d. Phys. 41. S. 92. Tab. 4. 1913), doch sind die dortigen aus Zylinder- und Netzkondensatorbeobachtungen hergeleiteten Wg. zu hoch, was dort allerdings durch Benutzung der damals noch nicht aufs äußerste verfeinerten Wg.-Formel kompensiert ist.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40. S. 393. 1913.

3) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. 1918. Verlag Winter, Heidelberg.

Heute ist unsere Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen Elektronen und neutralen Gasmolekülen weiter vorgeschritten. Es hat sich gezeigt¹⁾, daß freien Elektronen gegenüber bei gewissen Gasen die Kraftfelder eines Atoms bei bestimmten kleinen Geschwindigkeiten der Elektronen recht merklich über den gaskinetischen Querschnitt hinausreichen können. Es könnte somit die Annahme, daß ein geladenes Molekül infolge der von ihm ausgehenden elektrischen Kräfte einen vergrößerten Wirkungsradius gegenüber neutralen Molekülen besitzt, nicht mehr so unbegründet erscheinen. Doch ist dabei zu beachten, daß die soeben erwähnten vergrößerten Wirkungsquerschnitte der Gasmoleküle nur ganz bestimmten selektiven Geschwindigkeitsbereichen der Elektronen angehören, während außerhalb dieser Gebiete, bei kleineren Geschwindigkeiten die Gasmoleküle wieder vollkommen durchlässig werden für Elektronen. Da nun für die Größe der Ablenkung eines elektrisch geladenen Teilchens in einem elektrischen Felde allein die lebendige Kraft des Teilchens maßgebend ist, wie leicht einzusehen, so kann man leicht berechnen, daß ein negativ geladenes Luftmolekül, das sich mit derjenigen Geschwindigkeit bewegt, die ihm bei Zimmertemperatur zukommt, dieselbe Ablenkung im elektrischen Felde erfahren würde, wie ein mit ihm im Temperaturgleichgewicht sich befindendes freies Elektron, dessen Geschwindigkeit etwa 0,04 Volt wäre. Bei diesen kleinen Geschwindigkeiten aber sind die untersuchten Gase wieder nahezu vollkommen durchlässig für freie Elektronen, so daß gar keine Kräfte vom neutralen Molekül auf ein freies Elektron merklich werden. Setzt man an Stelle des eben gedachten Elektrons einen molekularen Träger desselben mit gleicher lebendiger Kraft, d. h. thermischer Geschwindigkeit, so dürften ebenso wenig Kräfte merklich werden, soweit gegenwärtige Kenntnis geht.

53. Die Annahme von Fernkräften zur Erklärung der geringen Beweglichkeit der gewöhnlichen Elektrizitätsträger erscheint somit noch immer ungerechtfertigt. Überdies scheinen noch verschiedene Gesichtspunkte dafür zu sprechen, daß die berechneten Träger in der Tat Komplexe einiger Gasmoleküle sind,

1) Siehe den Beitrag von P. Lenard u. A. Becker über Kathodenstrahlen im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, Bd. 14.

mindestens nahe von der Größe, welche die ohne Fernkräfte rechnende, von uns benutzte Gleichung angibt:

1. Wären die Träger in ganz reinen Gasen monomolekular, so müßte einem solchen Gebilde eine ganz bestimmte, leicht stets wieder auffindbare Wg. zukommen. Dies geht jedoch aus meinen Beobachtungen keineswegs hervor. Die bei verschiedenen Gasfüllungen erhaltenen Wg. sind vielmehr recht *uneinheitlich und schwanken zwischen gewissen deutlich als verschieden feststellbaren Grenzen hin und her*, so daß man durchaus nicht den Eindruck gewinnen kann, es handle sich hierbei immer um ein und denselben monomolekularen Träger. Diese Schwankungen, die sich zwischen etwa 2,00 und $2,5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bewegen, deuten ohne Zweifel auf Anlagerungen.

2. Wenn man aus den in der Literatur sich findenden Angaben über die Wg. von El-Trägern in verschiedenen Gasen den zugehörigen Trägerradius berechnet, so kommt man zu folgendem Ergebnis, wobei die Wg. in N_2 , H_2 , Ar und He nicht dem reinen Gase entsprechen, sondern erhalten werden, wenn Spuren von O_2 zugegen sind.

Tabelle 14

Gas	Wg. in ¹⁾ $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$		Mol.- Radius cm	Trägerradius cm ber. nach Gl. (4)		Multiplum des Mol.- Radius (neg. Träger)
	w_-	w_+		R_-	R_+	
Luft	1,9	1,35	$1,55 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-8}$	$5,83 \cdot 10^{-8}$	3,0
O_2	1,8	1,80	1,45	4,78	5,88	3,3
N_2	1,8	1,30	1,55	4,90	6,03	3,2
H_2	8,23	6,05	1,15	4,68	5,65	4,0
Ar	1,70	1,37	1,40	4,67	5,38	3,3
He	6,31	5,09	0,95	4,64	5,28	5,0
Cl_2	—	0,73	1,80	—	6,16	—
$\text{HCl}^{2)}$	0,55	0,65	1,80	9,00	8,21	5,0
CO_2	0,99	0,76	1,89	5,85	6,94	3,1
$\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$	0,45	0,88	2,25	7,78	8,66	3,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	0,35	0,35	1,80	10,91	11,10	6,0
Äthylalkohol						
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{2)}$	0,22	0,19	2,40	11,83	12,92	4,9
Äthyläther						

1) Vgl. K. Przibram, a. a. O. Außerdem I. Franck, Jahrbuch d. Radioakt. 9. S. 235.

2) Vgl. L. B. Loeb, a. a. O.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß *in fast allen Gasen die nach unserer Gleichung berechneten Träger von nahezu gleicher Größe sind, obgleich die entsprechenden Molekülradien im Verhältnis 1:2 schwanken*. Eine Ausnahme macht nur CO_2 , bei der die Trägerradien etwas größer ausfallen, während andererseits der Radius des Cl_2 -Trägers mit den Radien der übrigen Gase übereinstimmt. Es erscheint mir daher zutreffender, *nicht zwischen Gasen und Dämpfen, sondern zwischen elementaren und zusammengesetzten Gasen zu unterscheiden*. Dann können wir sagen: alle elementaren Gase (Luft, $\text{O}_2 \dots \text{Cl}_2$) ergeben denselben einheitlichen Trägerradius, während die zusammengesetzten Gase (HCl , CO_2 usw.) größere Trägerradien ergeben, die außerdem für jedes Gas verschieden sind. Diese Tatsache läßt sich leichter verstehen, wenn man die gewöhnlichen El-Träger als Molekülkomplexe betrachtet. Man würde dann aus der obigen Tabelle weiter folgern, daß *in den verschiedenen elementaren Gasen die gewöhnlichen El-Träger alle einen nahezu einheitlichen Aufbau besitzen*, wobei offenbar O_2 und die zusammengesetzten Gase (solche waren in den zur Tabelle benutzten Untersuchungen sicherlich immer spurenweise zugegen) als Anlagerungsbestandteile eine wesentliche Rolle spielen. Diese letzteren vor allem besitzen in der Tat eine starke Anlagerungsfähigkeit, wie aus meinen Versuchen ohne allen Zweifel hervorgeht (37—42).

Viel schwieriger ist das Verständnis dieser Erscheinungen, wenn wir die gewöhnlichen El-Träger als monomolekular betrachten. Dann lehrt uns die letzte Spalte, daß wir z. B. He in eine Reihe stellen müßten mit den Dämpfen wie Alkohol bzw. Äther, wofür offenbar noch gar keine anderen Anhaltspunkte vorliegen.

3. Die Beobachtung hat ergeben, daß *die Wg. der El-Träger nahezu unabhängig ist von ihrer Masse*. Insbesondere bewegen sich in CO_2 bzw. H_2 erzeugte Träger mit genau und derselben Geschwindigkeit in Luft, wie Luftträger selbst. Wären die Träger monomolekular, so wäre diese Gleichheit wegen des Massenfaktors in der Wg.-Formel nicht zu verstehen, da dieser Faktor gerade bei kleinen μ -Werten, wie Spalte 2 der folgenden Tabelle zeigt, nicht unerheblichen Änderungen unterliegt.

Erst für $\mu > 0,9$ wird die Wg. unabhängig von der Trägermasse. Für einen monomolekularen CO_2 -Träger in Luft aber

Tabelle 15

$\mu = \frac{M_i}{M_i + M}$	$\frac{3(1 + \mu) \Omega \mu}{2 \sqrt{\mu(3 + \mu)}}$	Beispielfall
0,1	3,82	Monomolekulare Träger
0,3	2,02	
0,5	1,38	
0,7	1,046	
0,9	0,897	Gewöhnlicher El-Träger in Luft
1,0	0,750	
		Grobe Partikel

ist $\mu = 0,6$ und für einen H_2 -Träger in Luft sogar nur 0,07. Es ist kein Anlaß anzunehmen, daß der Masseneinfluß auf die Wg. durch etwaige Fernkräfte wesentlich verändert würde.

4. Das Problem der *Dampfkondensation in Nebel- oder Tröpfchenform* hat durch die von der seitherigen Auffassung wesentlich abweichende Theorie Hrn. Lenards¹⁾ eine neue Behandlung erfahren, welche allen Beobachtungen auch in quantitativer Hinsicht vollkommen gerecht wird.²⁾ Als Ursache für das Eintreten von Nebelbildung gelten hierbei unabdampfbare Kerne irgendwelcher Art, und es erscheint als Hauptbestimmungsstück für das Dampfspannungsgleichgewicht der Radius dieser Kerne. Wir haben dadurch ein Mittel in der Hand, aus den für das Eintreten von Nebelbildungen notwendigen Übersättigungen rückwärts auch wieder den Radius der im Dampfraum vorhandenen Kondensationskerne zu berechnen. Ob die Kerne geladen sind oder nicht, ist bei der neuen, völlig veränderten Grundauffassung des Kondensationsvorganges unwesentlich. *Als Kondensationskerne können auch die gewöhnlichen Elektrizitätsträger dienen.* Die dabei im Falle von Wasserdampf in Luft zur Nebelbildung notwendigen Übersättigungen betragen nach den eingehenden Untersuchungen von Hrn. Andrén³⁾ bei den negativen bzw. positiven Trägern 1,72 bzw. 1,32, in voller Übereinstimmung mit den früheren Angaben des Hrn. Wilson.⁴⁾ Aus diesen Beob-

1) P. Lenard, Probleme kompl. Moleküle. 1914. Verlag Winter, Heidelberg.

2) Vgl. P. Lenard, a. a. O. Teil III S. 85 und die weitere Untersuchung von L. Andrén, Ann. d. Phys. 52. S. 1. 1917.

3) L. Andrén, Ann. d. Phys. 52. S. 66. 1917.

4) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 193. S. 289. 1900; Proc. Roy. Soc. A. 87. S. 277. 1912.

achtungsergebnissen berechnet Hr. Andrén mit Hilfe der neuen Theorie für die Radien der vorhandenen, zur Kondensation führenden Kerne (Träger) $6,4$ bzw. $7,6 \cdot 10^{-8}$ cm. Dabei ist noch zu beachten, daß der so „berechnete Kernradius stets auf einen Raum bezogen ist, der bereits Spuren desjenigen Dampfes enthält, um dessen Kondensation es sich handelt, denn es wird angenommen, daß der Kern schon die betreffenden kondensierbaren Moleküle als Anlagerung enthalte“.¹⁾ Aus diesem Grunde muß die Gleichheit dieser Werte mit den in Tab. 14 aus den Wg. berechneten und für den vollkommen dampffreien Raum geltenden, daher etwas kleineren Trägeradien als völlig befriedigend bezeichnet werden.

Diese auch in quantitativer Hinsicht vollkommene Übereinstimmung der mehrfach bewährten, außerdem von Hrn. Andrén in seinen Versuchen auch besonders geprüften und bestätigt gefundenen Gleichung der Dampfkondensation an Kernen mit der Vorstellung, daß die gewöhnlichen El-Träger Molekülanhäufungen sind, ist ebenfalls eine starke Stütze für die Richtigkeit unserer Vorstellung von der Natur der El-Träger.

54. Kommen wir somit zur Auffassung, daß *die gewöhnlichen El-Träger aus einer Anhäufung mehrerer Moleküle bestehen*, so wird man als zunächst einfachste Möglichkeit annehmen, daß es gerade eine Molekülschicht ist, die sich um den Träger ausbildet. Die gewöhnlichen Träger würden demnach dreifachen Molekülradius besitzen. Da wir oben gefunden haben, daß die aus den Wg. ohne Rücksicht auf Fernkräfte berechneten Trägerradien etwa drei bis viermal so groß sind als der Radius eines einzelnen Moleküls, so sieht man unmittelbar ein, daß *Fernkräfte keinen großen Einfluß auf die Wg. besitzen können*. Nur der geringe, aus der Beobachtung folgende Überschuß über den dreifachen Betrag des Molekülradius könnte vielleicht auf sie zurückzuführen sein. Damit *soll aber nicht gesagt sein, daß auch der monomolekulare Träger, solange er noch unangelagert ist, keine Fernkräfte ausübe*²⁾; doch werden diese keinen beobachtbaren Einfluß auf die Wg. besitzen, da, wie wir fanden, unter gewöhnlichen Verhältnissen der mono-

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. Teil II. S. 41. Anm. 71.

2) Vgl. hierzu die Bemerkung bei A. Becker, Ann. d. Phys. 81. S. 91. 1926, über den Durchgang von α -Strahlen durch Materie.

molekulare Träger sich sofort bei seinen nächsten Zusammenstößen mit Gasmolekülen anlagert. Ob beim Zustandekommen dieser Anlagerung Fernkräfte mitwirken, die vielleicht dem monomolekularen Träger merklich zugehören könnten, ist auch noch zweifelhaft, da dazu die bloßen Zusammenstöße ohne Fernkräfte genügen könnten.

55. Von großer Wichtigkeit ist die weitere Frage, welcher Art diese von uns gefundenen Molekülkomplexe sind. Man hat seither geglaubt, daß es in der Hauptsache Wassermoleküle seien, die sich an den monomolekularen Trägern anlagern, da der völlige Ausschluß von Wasserdampf stets sehr schwierig ist, doch ist dem, wie unsere Reinheitsversuche zeigen, offenbar nicht so. Die Komplexbildung geht auch vor sich, wenn jederlei Wasser- oder auch andere Dampfmoleküle von der Teilnahme völlig ausgeschlossen sind. Wir müssen daher annehmen, daß die Gasmoleküle selbst sich zu größeren Gruppen zusammenlagern, wobei wir als allein bindend für die Richtigkeit dieser Auffassung auf die Beobachtungsergebnisse in reinstem Stickstoff und das unter 41 Gesagte verweisen.¹⁾

56. Als Gesamtbild ergibt sich demnach aus den vorliegenden Beobachtungen:

Der ursprünglich monomolekulare positive oder negative Träger lagert in Luft — und zwar auch in H_2O -freier, die blankes Na nicht trübt — unmittelbar nach seiner Bildung Luftmoleküle (etwa 4—5) an, wodurch seine Wg. im reinsten Gase sofort auf $w_- = 2,4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bzw. $w_+ = 2,0 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ sinkt. Sind, wie in den meisten Fällen, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen wurden, in dem untersuchten Gase noch Spuren von Dämpfen (z. B. Wasserdämpfe, die von den Glaswänden herrühren) vorhanden, so geht die Wg. der Träger beiderlei Zeichens auf etwa $1,8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ zurück.

Der dieser Wg. entsprechende Molekülkomplex muß einen gewissen stabilen Zustand besitzen, da er leicht immer wieder beobachtet werden kann. Sind nun neben geringen Spuren von Wasserdampf auch andere, organische Dämpfe vorhanden,

1) Vgl. hierzu und zum folgenden auch besonders P. Lenard, Probl. kompl. Mol. Teil III. S. 55ff., 1914, wo unsere Kenntnis über die Größe und Bildungsweise der gewöhnlichen El-Träger bereits eingehend behandelt ist; auch P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 94, 95. 1913.

so lagern sich diese vorzugsweise an die positiven Träger an (39, 40). Die dadurch hervorgerufene weitere Verminderung der Wg. der positiven Träger ist offenbar je nach Art der Dämpfe verschieden. Die in den gewöhnlichen Versuchen der Literatur fast immer vorhandenen Dämpfe von Fett und Kautschuk setzen die Wg. auf etwa $w_+ = 1,35 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ herab, während sie bei Gegenwart von z. B. Diazoessigsäure-äthylester-Dämpfen noch weiter herabsinkt (38). Läßt man mehr und mehr Wasserdampf zu, so geht jetzt auch die Wg. der negativen Träger zurück (25) und nimmt bei Gegenwart von gesättigtem Wasserdampf etwa den Wert $w_- = 1,4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ an (39).

Das Anwachsen der Träger zu ihrer endgültigen Größe geht im allgemeinen sehr rasch, offenbar gleich bei den nächsten Zusammenstößen vonstatten. In reinstem Gase ist, ebenso wie bei Gegenwart von sehr viel Dämpfen ein zeitlicher Verlauf der Alterung nicht beobachtbar (21, 24, 39). Dieser tritt vielmehr nur in einem gewissen mittleren Zustand der Unreinheit hervor, wo die fremden Moleküle noch spärlich im Gasraum zerstreut sind (42).

In *Stickstoff* sind die Verhältnisse ähnlich, nur mit dem wesentlichen Unterschied, daß dort, wenn nur N_2 -Moleküle vorhanden sind, die Elektronen anscheinend dauernd freibleiben (35). Fügt man etwas Sauerstoff hinzu (36), dann gilt offenbar, was Hr. Lenard aus ähnlichen Beobachtungen dieser Art schon früher geschlossen hat¹⁾: einzelne O_2 -Moleküle haben nicht die Fähigkeit, die von ihnen absorbierten Elektronen dauernd festzuhalten, sondern geben sie bei einem der nächsten Zusammenstöße mit N_2 -Molekülen wieder ab. Erst wenn so viele O_2 -Moleküle vorhanden sind, daß ein O_2 -Träger, bevor er sein Elektron abgegeben hat, auch noch weitere O_2 - oder andere besonders anlagerungsfähige Moleküle trifft, scheint jenes dauernde Festhalten des Elektrons stattzufinden. Wir stellen uns also mit Hrn. Lenard vor, daß absorbierte Elektronen an einzelnen Atomen oder Molekülen nicht gleich dauernd haften, daß sie aber mit mehreren Molekülen bestimmter Art leicht Gruppen ergeben, die dann verhältnis-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 53. 1913.

mäßig fest zusammenhalten. Die Knickpunkte in unseren Beweglichkeitskurven (Fig. 11) rühren von Trägern her, die in der Hilfskammer genügend Zeit und Gelegenheit hatten, zu einer größeren festen Gruppe anzuwachsen, während die unteren Schleifen jener Kurven durch Trägergruppen verursacht sind, die immer wieder in ihre Bestandteile zerfielen. Die Tatsache, daß man auch in Luft bei großen Verdünnungen ähnliche Erscheinungen beobachtet wie in reinem N_2 , der mit Spuren von O_2 gemengt ist, zeigt, daß auch in Luft die Bildungsweise der Träger offenbar ganz dieselbe ist, wie im Stickstoff. Nur ist dort die Wahrscheinlichkeit, daß sich beständige Gruppen in gegebener Zeit bilden, wegen der viel größeren Zahl anlagerungsfähiger Moleküle im allgemeinen viel größer.

Das benutzte Quarzrohr mit den Quarzeinschmelzungen wurde von der Firma W. Ulbrich in Jena in sehr zufriedenstellender und zuvorkommender Weise geliefert. Die Poloniumpräparate stellte die Chininfabrik Braunschweig teilweise kostenlos für uns her, wofür wir auch hier Dank sagen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1922/23 bis Wintersemester 1926/27 auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Geheimrat Professor Dr. Lenard und Hrn. Professor Dr. A. Becker ausgeführt. Für die vielen Ratschläge und die stete Förderung, die mir zuteil wurde, möchte ich meinen sehr verehrten Lehrern auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

(Eingegangen 1. März 1927)

4. *Über die Natur der Phosphorionisation. II;* *von W. Busse*

Im I. Teil der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, daß die durch die langsame Oxydation des Phosphors erzeugte Leitfähigkeit im umgebenden Gase nicht auf lichtelektrischen Effekt durch die Lumineszenz des Phosphors zurückzuführen ist. Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Ionenbildung nur teilweise an die unmittelbare Nähe der Phosphoroberfläche gebunden ist, sondern bei geringen Temperaturdifferenzen der Luft vielfach in größerer Entfernung vom Phosphor erfolgt, wenn die Oxydationsprodukte durch einen Luftstrom mitgeführt werden; eine besonders kräftige Ionisation trat auf, wenn die Temperatur des Luftstroms mit wachsender Entfernung vom Phosphor erheblich abnahm. Im Einklang mit diesen Befunden stand das Vorhandensein kontinuierlicher Größenbereiche bei verschiedenem Ionenalter. Mit Rücksicht auf das Verhalten der neutralen zur Anlagerung dienenden Phosphoroxyside läßt sich dies nur erklären durch die Annahme, daß die Ionen erst allmählich im Luftstrom entstehen. Weiter zeigte sich, daß die Beweglichkeiten beider Ionenarten teilweise verschieden ausfielen, bei den kleinsten im Gemisch vorhandenen Ionen übertraf die Beweglichkeit des negativen Ions die des positiven. Ferner wurde beobachtet, daß infolge geringer Temperaturdifferenzen die unter im übrigen konstanten Bedingungen vorhandene Ionenmenge in ganzzahliger Weise plötzlich sich änderte. An Hand der Kurvenaufnahmen ließ sich im einzelnen zeigen, daß eine in wechselnden Stufen erfolgende Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produktes derartige Umladungen hervorruft, bei welchen die Ionenzahl, wie auch die Ladung jedes einzelnen Ions sich ändern kann. Durch geeignete Annahmen über die Zahl der Elementarquanten der in verschiedenen Fällen vorhandenen Ionen gelang es zu zeigen, daß die angelagerte Masse proportional der Ionenladung zunimmt, und mit Hilfe dieses

Befundes ließ sich der Anlagerungsprozeß unter dem Einflusse der Ladung in feuchter und trockener Luft verfolgen und konnten über die Zahl der Elementarquanten wahrscheinliche Aussagen gemacht werden. Die positiven Ionen sind vorwiegend einfach geladen, doch kann ihre Ladung auch den vierfachen Betrag annehmen, die negativen Ionen sind vorwiegend mehrfach geladen, soweit aus den vorliegenden Daten hervorging, wahrscheinlich mit vier und auch mit sechs Elementarquanten.

Im vorliegenden II. Teil werden weitere experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, welche über den Verlauf des Dissoziationsprozesses und die Zahl der auftretenden häufigen und maximalen Ionenladungen näheren Aufschluß geben. Durch Ermittlung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur läßt sich, wie wir zeigen möchten, der Dissoziationsprozeß im einzelnen verfolgen. Auf Grund der gesammelten Resultate wird die chemische Natur des dissoziierenden Produktes zu ermitteln gesucht.

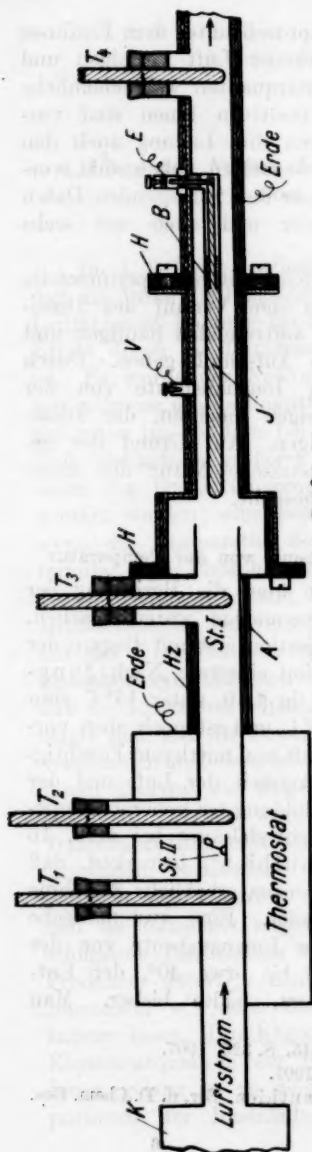
I. Die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur

Die bisher vorliegenden Daten über die Beziehung der Temperatur zu der erzeugten Ionenmenge waren spärlich. Allgemein bekannt ist, daß die Ionisation erst mit Beginn der mit Leuchten verbundenen Oxydation einsetzt. Nach Jungfleisch¹⁾ kommt die Ionenbildung in Luft unter 15° C zum Stillstand, nach Barus²⁾ bei 7–8° C. und ist noch eben vorhanden bei 9° C. Letzteres gilt für Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt; mit zunehmender Trockenheit der Luft und der Phosphoroberfläche endigt die Ionenbildung bei höherer Temperatur, bei Trocknung mit konz. Schwefelsäure bei max. 16 bis 17°. Schenck, Mihr und Banthien³⁾ bemerken, daß schon bei geringen Temperaturdifferenzen erhebliche Zunahme der erzeugten Ionenmenge stattfindet. Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur im Gebiet zwischen 8 bis etwa 40°, der Entflammungstemperatur des Phosphors, fehlte bisher. Man

1) E. Jungfleisch, *Compt. rend.* 145. S. 325. 1907.

2) C. Barus, *Phil. Mag.* 2. S. 391. 1901.

3) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, *Ber. d. D. Chem. Ges.* 39. S. 1506. 1906.

Fig. 1 ($\frac{1}{10}$ nat. Größe)

konnte vielleicht dadurch Aufschluß über die näheren Bedingungen des Ionisationsprozesses erwarten.

Versuchsanordnung: Die Messung der erzeugten Ionenmenge erfolgte, wie im I. Teil erläutert, mit Beckers Kondensator, dessen Außenzylinder Spannung erhielt. Die Empfindlichkeit des Binantelektrometers betrug $2 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil, die Kapazität des Systems wurde vergrößert und betrug 420 cm. Um dem Luftstrom eine beliebige und genügend konstante Temperatur erteilen zu können, war folgende Anordnung getroffen. Die Druckluft durchstrich ein sorgfältig gereinigtes, mit Cu-Spänen gefülltes, 2 m langes Cu-Rohr mit dem Durchmesser von 8 cm und der Wandstärke von 2 mm, welches, auf 2 Verbrennungsöfen gelagert, mit 45 Bunsenbrennern auf Grauglut erhitzt werden konnte. Es gelang so, der aus dem Rohr austretenden Luft jede erforderliche Temperatur zu erteilen. An das Cu-Rohr K schloß sich, um die Wärmezufuhr vom Cu-Rohr zum Kondensator zu regeln und die Temperatur der Luft und des Phosphors beliebig konstant halten zu können, ein Thermostat mit Wasserfüllung (Th), $12,5 \times 8 \times 6,5$ cm, geheizt mit Bunsenbrenner, wie in Fig. 1

skizziert. Die erwärmte Luft strömte durch das mittlere Messingrohr von 2 cm Durchmesser, das zwei seitliche Ansatzröhren, verschließbar durch mit Stanniol belegte Korken zum Einführen der Thermometer (T_1 und T_2) und des Phosphors P hat. Der Thermostat war direkt mit dem Kondensator verbunden. Da die Temperatur des Luftstroms schnell abfällt, wurde das zwischen Thermostat und Kondensator befindliche Rohrstück von 7 cm Länge und ebenso der Kondensator mit einer elektrischen Heizung H_z versehen, die mit Asbest A isoliert war. So gelang es, die Temperatur des Luftstroms vom Orte des Phosphors bis zum Austritt aus dem Kondensator beliebig konstant zu halten. Der Kondensator hat eine Hartgummi- H und Bernsteinisolation B . Der Außenzylinder erhält die Spannung V . Der Innenstab I ist mit dem Elektrometer E verbunden. Der Versuch erfolgte in der Weise, daß die Temperatur des Wasserbades stets wenige Grade unter der Temperatur gehalten wurde, welche die im Luftstrom befindlichen, durch die sämtlichen Rohre eingeführten Thermometer anzeigten. Ihre Temperatur zeigte somit die des Luftstroms an. Ein merklicher Strahlungseffekt durch das hoch erhitzte Cu-Rohr auf die im Luftstrom befindlichen Thermometer war nicht vorhanden. Außerdem wurden kurz vor und hinter dem Kondensator Thermometer eingeführt (T_3 und T_4). Die Genauigkeit der Temperaturangaben beträgt einschließlich der Korrektur des herausragenden Fadens $\pm 0,3^\circ$. Kurz hinter dem auf einem Deckglas lagernden Phosphor im Abstand von 1 cm wurde ein Thermometer von 5 mm Durchmesser angebracht. Die gleichmäßige Luftgeschwindigkeit von 16 cm/sec am Orte des Phosphors wurde dadurch nicht beeinträchtigt. Der Phosphor hatte somit stets die gleiche Temperatur wie die strömende Luft. Um zunächst möglichst konstante Ionisation zu erzielen, wurde die Luft mit CaCl_2 und H_2SO_4 getrocknet, entsprechend einer absoluten Feuchtigkeit von 0,005 bis 0,01 g/cbm, extrapoliert nach den Angaben von Daudt.¹⁾ Sonstige Einzelheiten der Anordnung (konstante Luftgeschwindigkeit, Dichtung der Glasrohre und Vermeidung von die Oxydation störenden Dämpfen) wurden bereits mitgeteilt.²⁾

1) W. Daudt, Ztschr. f. phys. Chem. **106**, S. 256. 1923.

2) W. Busse, Ann. d. Phys. **81**, S. 262. 1926.

Gang der Messungen: Ohne Phosphor führte der Luftstrom auch bei Erhitzung des Rohres keine Ionen mit sich.

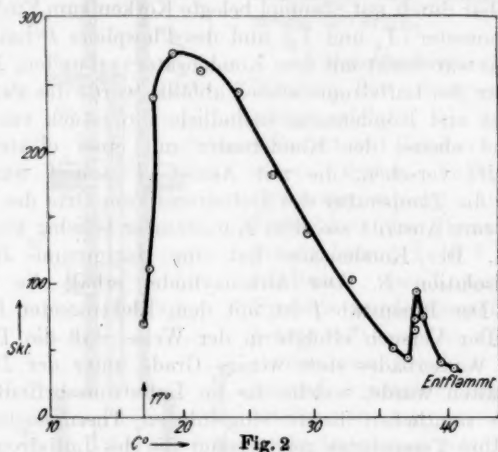


Fig. 2

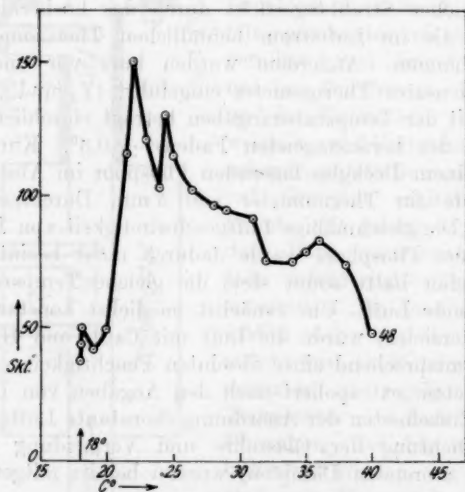


Fig. 3

Der Gang einer Messung war folgender. Der mit Filtrierpapier getrocknete Phosphor von Halbkugelform (Durchmesser

4 bis 6 mm im Mittel) wurde mittels Pinzette auf das Deckglas bei der jeweils herrschenden Zimmertemperatur gelegt und mittels Stoppuhr die in gleichen Zeiten (meistens 10 Sek.) erfolgende Aufladung gemessen. Die Spannung des Kondensators betrug 160 Volt, die zur Entladung aller Ionen genügte. Es erschien gleichgültig, welche Ionenart untersucht wurde, vorzugsweise wurde negative Ladung gemessen. Das Cu-Rohr und die übrigen Teile der Anordnung wurden allmählich erwärmt und in Distanzen von 1–3° wurde die Ionenausbeute bis nahe an 40° gemessen. Es erwies sich erforderlich, eine

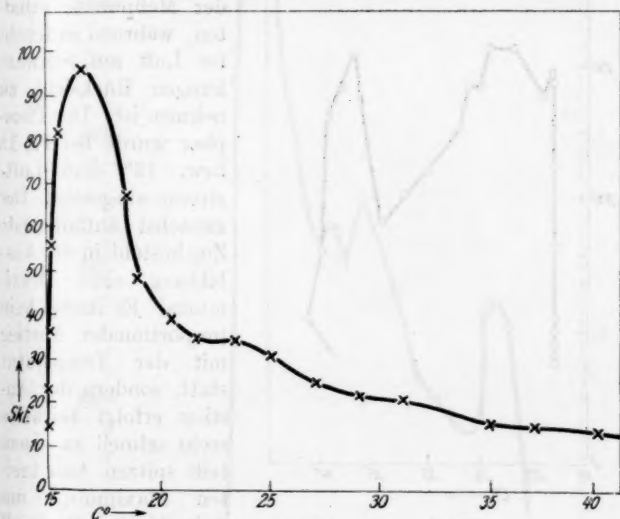


Fig. 4

größere Zahl solcher Messungen vorzunehmen, um die scheinbar sehr unregelmäßigen und undurchsichtigen Verhältnisse überblicken zu können.

Ergebnisse der Messungen: Es zeigte sich, daß die Ionenkonzentration bei steigender und fallender Temperatur einen grundverschiedenen Verlauf nimmt. Hauptsächlich wurde die Abhängigkeit bei steigender Temperatur verfolgt, weil die Mannigfaltigkeit der Kurvenbilder geradezu überraschend ist, während bei fallender Temperatur der Verlauf annähernd gleichmäßig ohne besondere Merkmale sich vollzieht.

Es werden daher zunächst bei steigender Temperatur erhaltene, charakteristische Messungen mitgeteilt, welche die Einflüsse von Feuchtigkeit und Temperatur besonders deutlich erkennen lassen. Es seien zunächst die allgemeinen Gesichtspunkte an den Kurven Fig. 2—4 erläutert. In getrockneter Luft ist die Lage der einzelnen Meßpunkte, die trotz kontinuierlich variabler Temperatur praktisch bei jeweils während 10 Sek. konstanter Temperatur erhalten wurden, durch den vorhandenen Temperaturgrad gegeben und die richtige Kurve

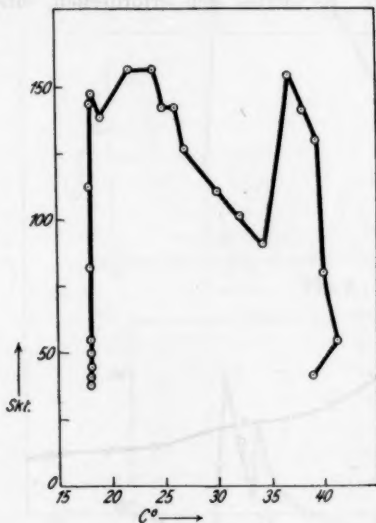


Fig. 5

wird durch Verbindung der Meßpunkte erhalten, während in feuchter Luft auf Schwankungen Rücksicht zu nehmen ist. Der Phosphor wurde bei 17, 18 bzw. 15° dem Luftstrome ausgesetzt. Der zunächst auffallendste Zug besteht in der Ausbildung eines Maximums. Es findet kein proportionaler Anstieg mit der Temperatur statt, sondern der Anstieg erfolgt teilweise recht schnell zu einem teils spitzen, teils breiten Maximum, um weiterhin in individuell verschiedener Weise

abzunehmen. Ein sehr kontinuierlicher Verlauf geht aus Fig. 4 hervor. Ausnahmsweise wurde die positive Ladung verfolgt.¹⁾ Die Kurven Fig. 2 und 3 zeigen neben dem ersten Maximum noch zwei kleinere Maximalwerte, wie auch an den folgenden Kurven wiederholt auffällt. Oft bildet sich kurz vor der Entflammungstemperatur zwischen 35—40° noch eine verschieden hohe Spitze, wie deutlich an Fig. 2 und 3 zu sehen ist.

¹⁾ Im folgenden wird positive Ladung mit (×), negative Ladung mit (⊙) bezeichnet.

Über einen etwaigen Einfluß der Oberflächengröße des Phosphors auf die Gestaltung der Kurven ist folgendes zu sagen. Mit zunehmender Größe steigt zwar bei konstanter

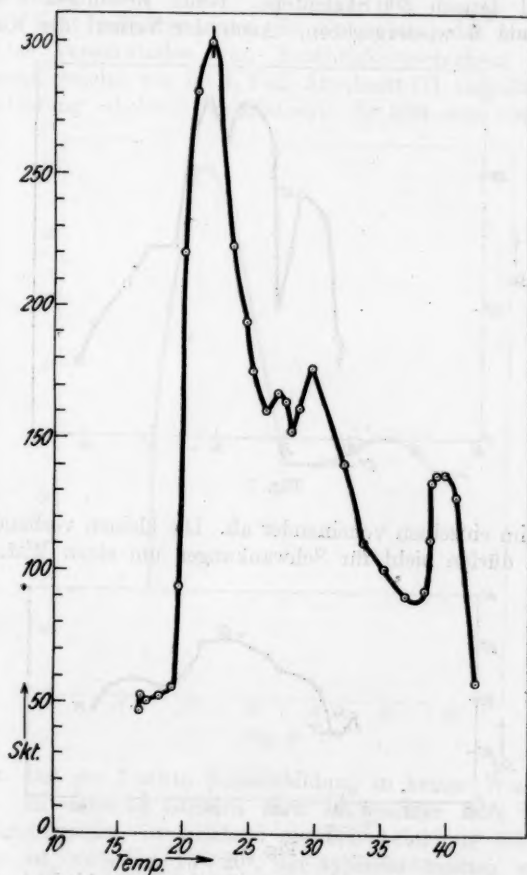


Fig. 6

Temperatur auch die Ionenkonzentration an, da die Ionisation der Oxydation parallel geht. Die Höhe des Temperaturmaximums ist aber von der Oberflächengröße innerhalb be-

stimmter Grenzen unabhängig. Wiederholt gaben gleich große Phosphore erheblich verschiedene Aufladung, so gab derselbe Phosphor bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen im Maximum 157 und danach 300 Skalenteile. Beide Messungen sind in Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Auch der Verlauf der Kurven

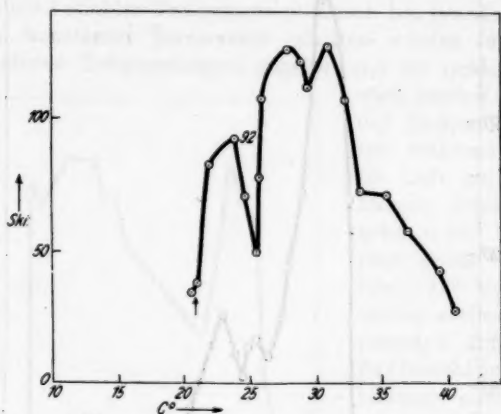


Fig. 7

weicht im einzelnen voneinander ab. Die kleinen vorhandenen Spitzen dürfen nicht für Schwankungen um einen Mittelwert

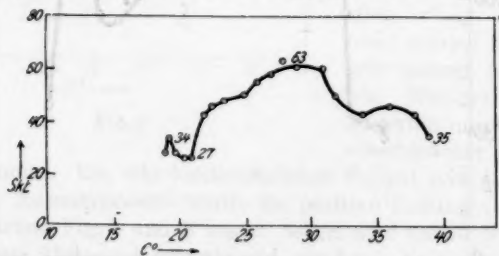


Fig. 8

gehalten werden. Beachtenswert ist die unterschiedliche Höhe der Höcker nahe an 40°, von denen jener in Fig. 5 die Höhe der Hauptspitze erreicht. Im anderen Falle gab ein Phosphor 127 und danach 63 Skalenteile (Fig. 7 und 8). Die Kurven der Fig. 7 und 8 sind gänzlich verschieden. Der tiefe Ein-

schnitt bei 25° in Fig. 7 fällt besonders auf. Danach dürfen wir schließen, daß die Ausbildung des Maximums mit der Oberflächengröße des Phosphors in keinem inneren Zusammenhange steht.

Es liegt weiterhin nahe, die Entstehung des Maximums auf das Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten zurückzuführen, welche, wie im I. Teil, Abschnitt III ausgeführt, die Ionenbildung erheblich beeinflussen. Es läßt sich aber leicht

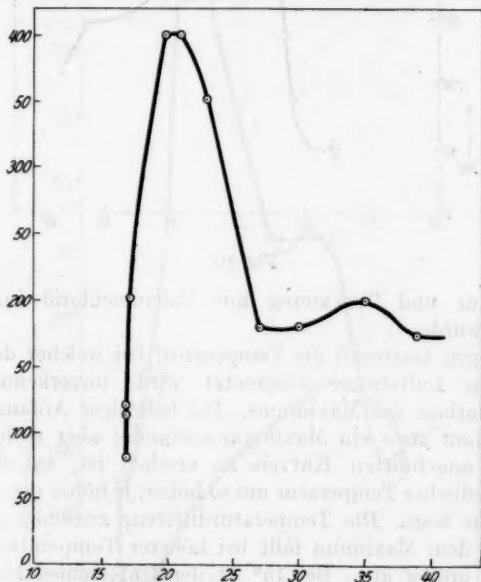


Fig. 9

zeigen, daß die feuchte Schichtbildung in keiner Weise mitwirkt. Es entsteht nämlich auch in feuchter Luft in dem Temperaturgebiet, in welchem die Schichtbildung noch vorhanden ist, zwischen $15-20^{\circ}$, der typische Anstieg, wie aus Fig. 9 hervorgeht. Ebenso zeigt sich kein Unterschied (Fig. 10), wenn der Phosphor vor Einführung in den getrockneten Luftstrom mehrere Tage unter Lichtabschluß mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Infolge der intensiven Trocknung der Phosphoroberfläche setzt die Ionisation erst bei $16,8^{\circ}$ ein. Auch der

Abfall der Kurven bei höherer Temperatur spricht gegen das Mitwirken feuchter Schichten. Andernfalls wäre ein Anstieg zu konstant bleibendem Werte zu erwarten, wie bei konstanter

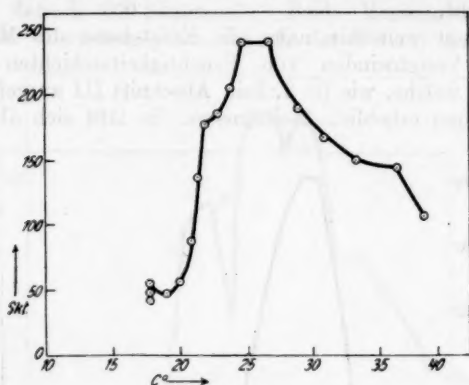


Fig. 10

Temperatur und Trocknung mit Calciumchlorid im I. Teil erhalten wurde.

Dagegen bestimmt die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrome ausgesetzt wird, unverkennbar die Temperaturlage des Maximums. Bei beliebiger Anfangstemperatur kommt stets ein Maximum zustande; aber es liegt, wie aus den angeführten Kurven zu ersehen ist, bei durchaus unterschiedlicher Temperatur um so höher, je höher die Anfangstemperatur liegt. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Maximum fällt bei höherer Temperatur im allgemeinen größer aus. Bei 15° ist der Unterschied kleiner als bei 20°, wo er etwa 10° beträgt, wie die Tabelle 1 verdeutlicht.

Tabelle 1

Temperatur		Differenz	Temperatur		Differenz
Anfang	Maximum		Anfang	Maximum	
13	18,5	5,5	19	29	10
15	15,5	0,5	20	30	10
16	22	6	20,6	32	11,4
17	18,5	1,5	20,6	29	8,4
17,8	22	4,2	21	29	8
18	22	4	31,5	37	5,5

Ferner nimmt die Steilheit und Höhe mit steigender Temperatur ab. Das steilste Maximum wurde bei der in getrockneter Luft niedrigst möglichen Anfangstemperatur von 13° erhalten, wie aus Fig. 11 hervorgeht. Oberhalb 30° ist dem gegenüber

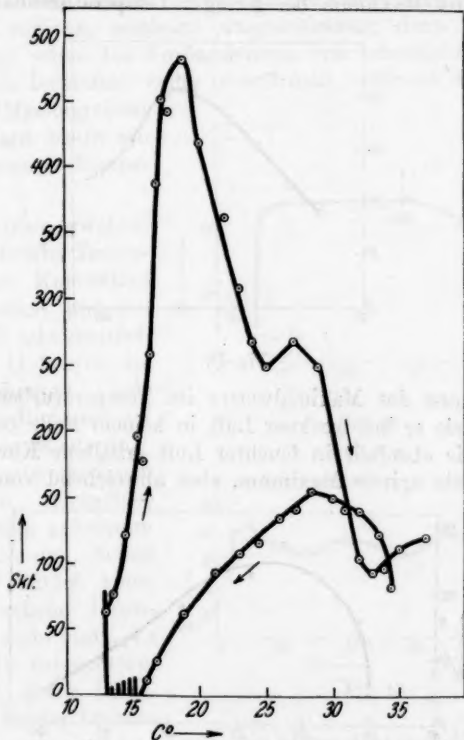


Fig. 11

die Entwicklung sehr schwach (Fig. 12), auch die Unregelmäßigkeit der Kurvenform schwindet.

Schließlich ist noch ein deutlicher Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft vorhanden. In feuchter Luft fallen die Kurven gleichmäßiger aus als in getrockneter Luft. Die oben vorhandenen scharfen Spitzen und Einschnitte fehlen. Dies zeigt sich schon bei Trocknung mit Calciumchlorid (Fig. 13),

ebenso bei der in gewöhnlicher Zimmerluft erhaltenen Kurve Fig. 14. Die Höhe der Aufladung fällt entsprechend der im I. Teil diskutierten hemmenden Wirkung geringer aus. Zwei Umstände fallen an letzter Kurve besonders auf, der schnelle Anstieg zum Maximum bei geringer Temperaturzunahme und

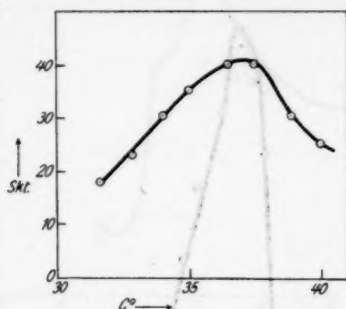


Fig. 12

die Konstanz des Maximalwertes im Temperaturbereich von 19–30°, wie er bei trockner Luft in keinem Falle beobachtet wurde. Die ebenfalls in feuchter Luft erhaltene Kurve Fig. 9 hat zwar ein spitzes Maximum, aber abweichend von anderen

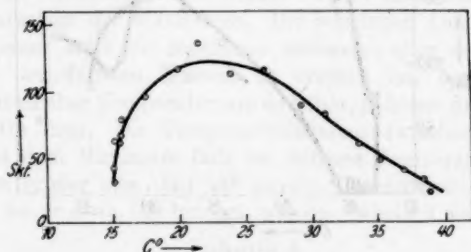


Fig. 13

Kurven bleibt von 27° an die Aufladung konstant. Auch bei Trocknung mit Calciumchlorid (Fig. 13) fällt das Maximum sehr breit aus.

Es sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, welche in getrockneter Luft bei steigender Temperatur gemacht wurde (Fig. 15). Das Maximum blieb so gut wie völlig aus; es ist zwar ein geringer Ansatz vorhanden, der aber nicht weiter

zur Entwicklung kommt und vermutlich nur durch das anfängliche Verschwinden von feuchtem Belag zustande kommt. Die Ionenkonzentration bleibt praktisch konstant. Die Annahme, daß eine Hemmung nach Art der Einwirkung organischer Dämpfe vorliege, erscheint ausgeschlossen; denn in diesem Falle wird schon bei Vorhandensein von schädlichen Dampfspuren die Ionisation völlig unterdrückt, während sie bei vorliegender Messung ebenso konstant bleibt wie bei konstanter Temperatur.

Wie oben erwähnt, ist bei fallender Temperatur der Kurvenlauf ein gänzlich anderer. Dies geht sehr deutlich aus Fig. 11 hervor, die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung an. Es entwickelt sich nur ein schwaches, gleichmäßig gekrümmtes Maximum. Schon bei 15° findet keine kontinuierliche Ionenbildung mehr statt. Es treten die Intermissionen auf, deren Intensitäten die der benachbarten kontinuierlichen Ionisation übertreffen (vgl. die in Fig. 11 zwischen $13-15^{\circ}$ eingezeichneten Spitzen), wie im I. Teil gezeigt wurde. Die Deutung der Spitzen diene zum Nachweise der Bildung von Oxydschichten. Teilweise kommt kein Maximum mehr zustande, wie Fig. 16 zeigt. Von 20° an abwärts nimmt die Ionenbildung bei fallender Temperatur ständig ab, während bei steigender Temperatur eine sehr scharfe Spitze vorhanden ist.

Obige Kurve ist noch in anderer Hinsicht von Bedeutung. Man kann bezweifeln, ob das Maximum einer Kurve bei strenger

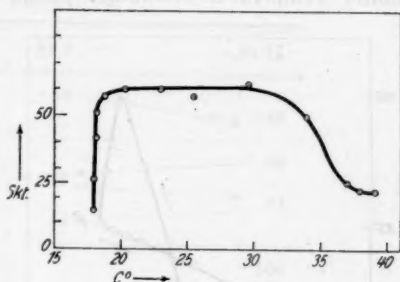


Fig. 14

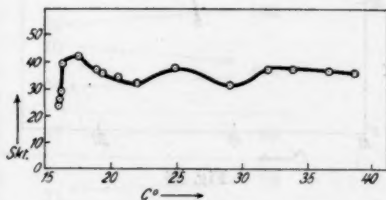


Fig. 15

Konstanz der Temperatur erhalten bleibt. Da offenbar geringe Temperaturdifferenzen genügen, um erhebliche Änderungen der Ionenkonzentration zu bewirken, so ist der experimentelle Nachweis sehr erschwert. In obiger Kurve gelang es, den Eckpunkt *P* bei 20° 20 Minuten lang konstant zu erhalten. Im anderen Fall wurde ein Maximalwert 5 Minuten lang konstant erhalten. Es bleibt also auch das Maximum bei konstanter Temperatur beständig. Auch die Luftgeschwindigkeit

beeinflusst die Bildung des Maximums nicht, sie betrug 16 cm/sec, auch bei 9 cm/sec entsteht ein kräftiges Maximum.

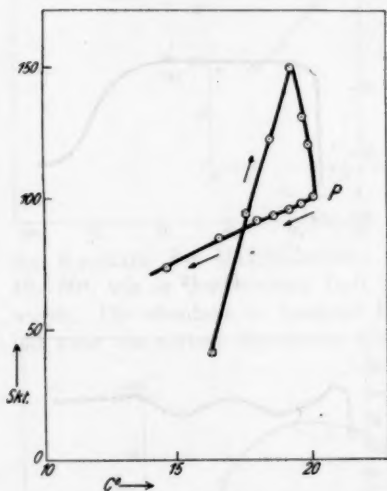


Fig. 16

Berücksichtigung von Diffusion und Rekombination: Bei Auswertung obiger Ergebnisse kommt es darauf an, die gesamte jeweils erzeugte Ionenmenge zu kennen. Im II. Teil hatte sich gezeigt, daß die Ionen größtenteils erst allmählich im Luftstrom in um so stärkerem Maße entstehen, je mehr Temperatur-

änderungen das die Oxydationsprodukte enthaltende Gas erfährt. Im vorliegenden Falle ist die Konstanz der Temperatur während der Dauer einer Beobachtung von meistens 10 Sek. genügend gesichert, da der Temperaturanstieg langsam vollzogen wird; infolgedessen liegt der Entstehungsort der gesamten Ionen zwischen Phosphor und Kondensator, wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist. Um den Betrag der Diffusion und Rekombination bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurde derselbe Phosphor abwechselnd durch das am Kondensator befindliche Ansatzrohr und das in doppeltem Abstände im Thermostaten befindliche Rohr eingeführt. In Tab. 2 sind die entsprechenden Abstände

des Phosphors vom Kondensator von 9 cm mit St. I und 18 cm mit St. II bezeichnet (Fig. 1). Der Phosphor wurde möglichst schnell mit Pinzette unter Beachtung seiner Orientierung auf dem Deckglase aus dem einen Ansatzrohre in das andere übergeführt. Die erhaltenen Aufladungen sind in Tab. 2 verzeichnet. Die eingezeichneten Pfeile bezeichnen die Reihenfolge der Messungen.

Tabelle 2

Temperatur °C	St I	St II
16	±49	±48
19	73	69
	64	51
33	99	100
	106	95
		150
	99	135
	90	134
	104	
36,5	48	65
37	77	72
	78	68

Bei Wertung obiger Resultate ist folgendes zu beachten. Die Ionenkonzentration betrug etwa 10^7 pro Kubikzentimeter. Bei einer Konzentration von 10^5 pro Kubikzentimeter mit Radien von 10^{-7} cm ist sogar nach 2—4 Sek. der Einfluß von Diffusion und Rekombination gering.¹⁾ Das Ionenalter beträgt in Stellung I 0,5 Sek. Die Diffusion ist somit nicht beträchtlich, da zudem die Ionengrößen diejenigen der normalen Ionen bedeutend übertreffen. Ferner entstehen die Ionen längs des

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.

Rohres, wie oben erläutert, wodurch jener Effekt weiter verkleinert wird. Aus den mitgeteilten Daten geht hervor, daß die Ionenbildung im Kondensator in der Hauptsache beendet ist, wenn der Phosphor in Stellung I sich befindet. Bei 33 und 36,5° sind die Ionenmengen in Stellung II größer als in Stellung I. Das würde bedeuten, daß das Ionisationsvolumen sich über die Stellung I hinaus erstreckt. Es ist aber zu bedenken, daß geringe unvermeidbare Temperaturänderung infolge der Ortsveränderung des Phosphors leicht erhebliche Änderungen der Ionenausbeute im ansteigenden Ast der Temperaturkurve erzeugen können, da der Phosphor bei 33 und 36,5° plötzlich der hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Stabilere Verhältnisse stellen sich ein, wenn durch Temperatursteigerung erst das Maximum überschritten wird und der Phosphor sich somit in einem Temperaturgebiet befindet, in dem die Änderung der Ionisierung bei geringen Temperaturdifferenzen gering ist. Die letzte Messung bei 37° wurde unter solchen Umständen gemacht. In Stellung II fällt die Ausbeute etwas geringer aus. Bei 33° stimmen die ersten Beobachtungen annähernd überein, während im übrigen die Schwankungen groß sind. Bei 19° ist geringe Abnahme in Stellung II vorhanden, bei 16° wurde gleiche Ladung gemessen. Letztere Beobachtung zeigt, daß die übrigen Unterschiede eher auf unvermeidliche Temperatureinflüsse zurückgeführt werden müssen als auf die Diffusion, denn die Temperaturerhöhung von 20° (entsprechend einer Zunahme der kinetischen Energie von 7 Proz.) vermehrt die Diffusion und Rekombination unerheblich. Wir dürfen daraus schließen, daß die Ionenverluste vernachlässigt werden können und zwar weil, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird, vor allem die Kenntnis der Verhältnisse der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Beträge von Bedeutung ist und die Ionenverluste durch Diffusion und Rekombination den Ionenausbeuten annähernd proportional gehen, das Ladungsverhältnis also konstant bleibt.

II. Über die Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Temperatur

Im vorhergehenden Abschnitte wurde gezeigt, daß die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Temperaturlage und Entwicklung des Maximums der Ionenausbeuten

beeinflussen. Im übrigen aber gelang es nicht, eine Beziehung des beobachteten Verlaufs zu einer sonstigen Versuchsbedingung festzustellen. Der Kurvenverlauf ist vielmehr so mannigfaltig und der einzelne Kurvenlauf so unsicher reproduzierbar, daß man zunächst zweifeln wird, eine gesetzmäßige Beziehung abzuleiten, welche über den Dissoziationsprozeß weiteren Aufschluß geben könnte.

Wiederholt wurde nachgewiesen, daß ohne Wasserdampf keine Ionen entstehen. Daraus dürfen wir unter Bezug auf die im I. Teil erhaltenen Ergebnisse schließen, daß die Ionisierung höchstwahrscheinlich durch *Dissoziation einer durch die Oxydation entstehenden Phosphorsäure* bewirkt wird.

Man könnte als wahrscheinlich annehmen, daß die Ionenkonzentration proportional der Menge der dissoziierenden Säure zunähme. Nach Ewan¹⁾ nimmt mit steigender Temperatur die oxydierte Menge zu. Bei 20,6° C sinkt der Partialdruck von Sauerstoff von 125,9 auf 99,4 mm, also um 26,5 mm innerhalb 10 Min. bei dem Druck des Phosphordampfes von 0,12 mm, bei 29,6° sinkt der Sauerstoffdruck von 131 auf 99,7 mm, also um 31,3 mm innerhalb 5 Min. bei dem Druck des Phosphordampfes von 0,25 mm. In beiden Fällen ist das Gas mit Wasserdampf gesättigt. Bei 29,6° beträgt demnach die Abnahme des Sauerstoffdruckes in gleicher Zeit bei fast gleichem Anfangsdruck das 2,4fache der bei 20,6° vorhandenen Abnahme. Demnach ist die 2,4fache Menge oxydiert worden. Setzt man zunächst voraus, daß die Menge der gebildeten Säure im allgemeinen zunimmt bei Anwachsen der oxydierten Menge, so könnte man in der beobachteten Abnahme der Ionisation nach Erreichung des Maximums einen Widerspruch zu obigen Daten sehen. Der Oxydationsverlauf dürfte außerdem nicht entscheidend durch die Temperaturlage beeinflußt werden, bei welcher der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, wie dies gerade bei der Ionisation zutrifft. Auch die Abweichungen der einzelnen Kurven untereinander hinsichtlich der Form der Maxima wären gänzlich unverständlich, wenn sie lediglich durch Änderung der dissoziierenden Menge zustande kämen. Ebenso bliebe die bei demselben Phosphor beobachtete verschiedenen hohe Aufladung unter im übrigen konstanten Be-

1) Th. Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. 16. S. 316. 1895.

dingungen unerklärlich. Von der Vermutung, daß der gesamte beobachtete Verlauf durch Zu- und Abnahme der dissoziierenden Säure verursacht werde, müssen wir daher absehen.

Es wurde beobachtet (I. Teil), daß die fragliche Säure in verschiedenstufiger Weise dissoziiert. Die Ladung beider Ionenarten änderte sich plötzlich. Dieser Umstand ist geeignet, zur Deutung des betrachteten Verlaufs der Ionen- ausbeuten beizutragen. Die Zunahme der Ionenmenge wäre dann durch mehrbasische Dissoziation zu erklären, welche bei weiter steigender Temperatur wieder abnähme.

Eine solche Wirkung könnte sich der oben diskutierten Zunahme der Säuremengen überlagern. Im letzteren Falle wäre eine durchsichtige Trennung der beiden Effekte sehr erschwert, da, wie bemerkt, sich keine sicheren Angaben über die Mengen der unbekannten Säure bei verschiedenen Temperaturen machen lassen. Nach Zentnerschwer¹⁾ wächst der Dampfdruck des Phosphors im Temperaturgebiet von 20–40° von 0,025 auf 0,122 mm. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist, wie auch Ewan²⁾ annimmt, proportional der Verdampfungs- geschwindigkeit des Phosphors. Über die Oxydationsgeschwin- digkeit bei wechselnder Temperatur liegen nur teilweise Re- sultate vor. Mit Rücksicht auf den schwer übersichtlichen Ein- fluß der Feuchtigkeit lassen sich darüber keine genügend sicheren Angaben machen.³⁾

Es seien daher zunächst ohne Bezugnahme auf Hypo- thesen über die Bildung der Maxima einige höchst auffällige Gesetzmäßigkeiten des Kurvenlaufs hervorgehoben.

1. Die anfängliche Ladung bei Einführung des Phosphors in den Luftstrom stimmt, abgesehen von besonderen Aus- nahmen, auf welche wir unten eingehen, fast genau mit der kurz vor Entflammung vorhandenen Aufladung überein, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Die Spalte Fig. bezieht sich auf die im Abschnitt I mitgeteilten Kurven.

2. Die Ladung im Maximum einer Kurve beträgt auf- fallend genau ein ganzes Vielfaches der der Anfangstemperatur entsprechenden Ladung. Es ist dies besonders dann der Fall,

1) M. Zentnerschwer, Ztschr. f. phys. Chem. 85. S. 99. 1913.

2) Th. Ewan, a. a. O.; auch M. Zentnerschwer, a. a. O.

3) Vgl. Th. Ewan, a. a. O.; auch E. Scharff, Z. phys. Chem. 62. S. 179. 1908.

wenn die Beobachtungen im Maximum genügend dicht liegen, so daß das wirklich vorhandene Maximum auch erfaßt wurde, und wenn die Aufladung im Anfang unter möglichst konstanten

Tabelle 3

Nr.	Fig.	Anfangsskalenteile	Endskalenteile
1	3	50	48
2	4	15	14
3	5	40	42
4	6	56	58
5	8	27—34	35
6	13	30	27

Bedingungen erfolgte. Hin und wieder variieren die Anfangsskalenteile etwas, wobei das anfängliche Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten mitspielt. Die Trocknung des Phosphors

Tabelle 4

Nr.	Fig.	Anfangsskalenteile	Maximumskalenteile	Vielfache
1	2 }	70	274	4
2	11 }	62	482, 250, 120	8, 4, 2
3	3 }	50	150	3
4	4 }	15	96	6
5	5 }	40	157	4
6	6 }	54	300, 167	6, 3
7	7 }	34	92, 127, 70	3, 4, 2
8	8 }	27—34	63	2
9	9 }	80—100	400, 180	(5) 4, 2
10	10 }	40	239	6
11	12 }	18	41	2
12	13 }	30	120	4
13	14 }	14	60	4
14	—	60	254	4
15	—	15	60	4
16	—	5 od. 6	27, 10	6 od. (5), 2
17	—	18	72	4
18	—	57	110	2
19	—	59	118	2
20	—	60	246	4

mit Fließpapier ist naturgemäß nicht so intensiv, wie sie in mit Schwefelsäure getrockneter Luft erfolgt. Die Tab. 4 enthält sämtliche Messungen mit ausgeprägten Maximis bei steigender Temperatur. Es ist zu beachten, daß ein Unter-

schied von einigen Skalenteilen noch eine gute Übereinstimmung bedeutet. Auch die Ladung der Nebenmaxima verhält sich überwiegend ganzzahlig zu der Anfangsladung. Teilweise kommt das Maximum nicht vollständig zum Ausdruck, weil die Tendenz zu seiner Erzeugung nicht so stark wie beim Hauptmaximum entwickelt ist, was auch in dem Fehlen der Nebenmaxima bei einzelnen Kurven, besonders in feuchter Luft, zum Ausdruck kommt. Doch ist das Maximum kurz vor 40° auffallend ganzzahlig.

Die Messungen Nr. 12, 18 und 19 wurden in mit Calciumchlorid getrockneter Luft, die Messungen Nr. 9, 13 und 20 in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt vorgenommen, die übrigen Messungen in mit Schwefelsäure getrockneter Luft. Nr. 1 und 2 obiger Tabelle (Fig. 2 und 11) wurden mit demselben Phosphor (Durchmesser 6 mm) in aufeinanderfolgenden Messungen erhalten. Die Abnahme der Anfangsskalenteile von 70 auf 62 ist auf Änderung der oxydierenden Oberflächengröße infolge Deformation des Phosphors bei hoher Temperatur zurückzuführen. Nr. 2 (Fig. 11) wurde bei äußerst niedriger Anfangstemperatur von 13° begonnen und zeigt das höchst erreichte Vielfache, nämlich genau das Achtfache an. Die Anfangstemperaturen liegen vorwiegend zwischen 15 – 20° und teilweise betragen sie bis zu $31,5^\circ$. Auch Nr. 7 und 8 (Fig. 7 und 8) wurden aufeinanderfolgend mit demselben Phosphor erhalten, im ersten Falle beträgt das Maximum das Doppelte (127 Skalenteile), von dem bei der folgenden Messung erhaltenen Betrage (63 Skalenteile). Die Figuren beziehen sich auf die oben mitgeteilten Kurven. Die Nr. 14–20 zugehörigen Kurven lassen keine neuen Züge hervortreten, auf ihre Wiedergabe wird deshalb verzichtet.

Die bemerkten ganzzahligen Beziehungen erscheinen geeignet, die Deutung der Kurven zu ermöglichen. Um zu einem Verständnis der Gleichheit der Anfangs- und Endskalenteile zu gelangen, sei an die Kurve Fig. 15 erinnert, welche im ganzen Temperaturintervall konstante Ladung aufweist, was zunächst in keiner Weise verständlich erschien. Dafür scheint jetzt die Erklärung gefunden zu sein, wenn wir die Gleichheit der Anfangs- und Entladung und die sonstigen ganzzahligen Verhältnisse in folgender Weise deuten.

Die Menge der dissoziierenden Säure bleibt im ganzen

Temperaturintervall konstant. Die Ausbildung der Maxima wird durch verschiedenstufige Dissoziation verursacht.

Die erste Aussage ist zunächst am wenigsten verständlich. Wir können sie vorläufig nicht weiter begründen als durch die obigen experimentellen Hinweise. Im folgenden Abschnitt wird sich näher ergeben, wie die Konstanz der Säuremenge in den Bildungsprozeß der Phosphorsäuren sich einordnen läßt. Die Konstanz der Menge ist ein für die Deutung der Kurven besonders günstiger Umstand, weil es so gelingt, die Änderung der Ionenausbeuten unter dem Einflusse verschiedener Dissoziationsstufen getrennt zu behandeln, was im Falle der gleichzeitigen Veränderlichkeit der dissoziierenden Menge als vielleicht aussichtslos betrachtet werden müßte. Wir hatten oben festgestellt, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft zwar einen deutlichen, aber keineswegs im wesentlichen ändernden Einfluß auf die Gestalt der Kurve hat, die Konstanz der Anfangs- und Entladung bzw. ihre ganzen Vielfache treten sehr deutlich hervor. Dagegen wird die Oxydationsgeschwindigkeit sehr kräftig durch den Feuchtigkeitsgrad beeinflusst. Das dürfte ebenfalls für die obige Aussage sprechen. Der Kurvenlauf in Fig. 15 besagt demnach, daß in diesem Falle die anfänglich vorhandene Dissoziationsstufe im Temperaturintervall konstant bleibt. Weshalb in diesem Falle der Übergang zu höheren Dissoziationsstufen ausbleibt, kann vorläufig nicht übersehen werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft begünstigt vermöge der dielektrischen Eigenschaft des Wassers die Dissoziation, weil die Zahl an das Säuremolekül gelagerter Wassermoleküle zunimmt. In Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt ist der Kurvenlauf bei Berücksichtigung der sonst infolge von feuchten Schichten vorhandenen Schwankungen gleichmäßig. Die oben mitgeteilte Kurve Fig. 15 zeigt ein ungewöhnlich breites Maximum, das sich von 19–30° erstreckt, wobei die anfängliche Ladung auf den vierfachen Wert steigt und diese Aufspaltung bis zu hoher Temperatur erhalten bleibt. Auch die Größenmessungen der kleinsten mehrfach geladenen Ionen wurden in feuchter Luft vorgenommen (I. Teil, Abschnitt IV). In Luft, getrocknet mit CaCl_2 , fallen die Maxima ebenfalls breit und gleichmäßig aus, während bei äußerster Trocknung die bekannten Spitzen und tiefen Einschnitte vorhanden sind.

In diesem Falle ändert sich infolge geringer Temperaturunterschiede die Dissoziationsstufe plötzlich und ungleichmäßig. So wird der scheinbar regellose Kurvenlauf in einheitlicher Weise verständlich. Die außerordentliche Labilität der jeweiligen Dissoziationsstufe läßt sich allerdings vorläufig im einzelnen nicht überblicken.

Wiederholt wurde konstatiert, daß der Endwert bei hoher Temperatur, der nach den oben gemachten Angaben mit dem anfänglich vorhandenen Betrage übereinstimmt, höhere Werte liefert; aber sie sind überwiegend ganzzahlig in bezug auf den Anfangswert, wie aus Tab. 5 hervorgeht.

Tabelle 5

Nr.	Fig.	Anfangs- skalentteile	End- skalentteile	Vielfache
1	9	80—100	180	2
2	10	40—50	105	2
3	11	62	120	2
4	14	14	22	3/2
5	—	15	27—32	2
6	—	5	15	3
7	—	18	36	2
8	—	57	168	3

Vorwiegend ist es der doppelte Betrag des Anfangswertes. Es widerspricht dies nicht der obigen Aussage über die Konstanz der ursprünglichen dissoziierenden Menge. Die anfängliche Dissoziationsstufe ist teilweise bei hoher Temperatur nahe an 40° noch nicht wieder erreicht, es ist noch mehrfache Aufspaltung vorhanden und die Ganzzahligkeit bestätigt, daß die ursprünglich dissoziierende Menge konstant bleibt.

Nr. 5—8 (Tab. 5) beziehen sich auf Kurven, welche, da sie keine Besonderheiten aufweisen, nicht mitgeteilt werden. Während die bisherigen Verhältnisse sich stets als ganze Zahlen bezogen auf 1 angeben ließen, liegt in Nr. 4 (Tab. 5, Fig. 14) der Wert $3/2$ vor. Er bezieht sich auf eine Messung in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt. Wir möchten darin einen Hinweis sehen, daß infolge des die Dissoziation befördernden Einflusses des Wassers anfänglich schon zweifache Aufspaltung vorlag und im Maximum dementsprechend 8fache Aufspaltung,

wie es bei getrockneter Luft nur in einem Sonderfalle (Tab. 4, Nr. 2, Fig. 11) erhalten wurde.

Von im ganzen 20 Kurven sind bei 6 Kurven die Anfangs- und Endskalenteile gleich (Tab. 3), bei 8 Kurven (Tab. 5), liegen ganzzahlige Verhältnisse vor, eine Kurve (Tab. 4, Nr. 20) wurde nur bis zum Maximum gemessen und 5 Kurven lassen sich in obiges Schema nicht einordnen, wie aus Tab. 6 hervorgeht.

Tabelle 6

Nr.	Fig.	Anfangs- skalenteile	End- skalenteile
1	2	70	39
2	7	34	27
3	—	59	70
4	—	57	74
5	12	18	26

Der starke Abfall der Kurve Nr. 1, Fig. 2 kommt durch Abplattung des Phosphors zustande. Die vom Luftstrome getroffene Fläche wird infolgedessen größer, und, da die Oxydation an der dem Luftstrome abgewandten Seite intensiver erfolgt, nimmt die oxydierte Menge und die Ionenmenge ab. Der Phosphor wurde weich und entflammte. Die Abnahme auf 27 Skalenteile unter den normalen Wert von 34 Skalenteilen in Nr. 2 ist ebenfalls auf Deformation des Phosphors bei 40,5° zurückzuführen. Die beiden den Anfangswert übertreffenden Werte (in Nr. 3 und 4) 70 bzw. 74 Skalenteile wurden bei 35 bzw. 37° gemessen, als die Ionenladung noch in Umwandlung begriffen war; dasselbe trifft zu für Nr. 5, Fig. 12. Die Anfangstemperatur dieser Kurve liegt bei 31,5°, das Maximum bei 37°, so daß bei 40° der Abfall nicht beendet ist. Dabei sei noch auf einen Umstand, welcher bei der Wertung der oben gegebenen Resultate ins Gewicht fällt, aufmerksam gemacht. Wie aus den mitgeteilten Kurven hervorgeht, vollzieht sich der Übergang von einer Dissoziationsstufe zur anderen entsprechend der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, dem Temperaturgrade und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft im Laufe einiger Sekunden bis zu einigen Minuten, soweit das aus den Kurven ersichtlich ist. Die Umladung der gesamten Ionenmenge erfolgt allmählich. Dieser

Vorgang ist als instabil gegenüber dem Vorliegen einer bestimmten Dissoziationsstufe zu betrachten. Die gesamte Ionenladung strebt den stationären Zustand gleicher Einzelladung an, es läßt sich dies mittels der im I. Teil enthaltenen Messungen und der oben mitgeteilten Kurven deutlich verfolgen. Die Kurven fallen vielfach nicht gleichmäßig ab, sondern es sind Haltepunkte vorhanden in der Nähe der ganzen vielfachen Ladung des Anfangswertes. Bei den Messungen in feuchter Luft tritt das besonders deutlich zutage, weil in diesem Falle der Übergang von einer Dissoziationsstufe in die andere schneller erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit, während einer Beobachtung, die sich über 10 Sek. erstreckt, einen annähernd stationären Zustand anzutreffen, ist deshalb größer als diejenige, eine in voller Umwandlung begriffene Ionenmenge vorzufinden. Darauf ist es zurückzuführen, daß am Ende einer Meßreihe überwiegend gleiche Ladung wie zu Anfang oder annähernd ganze Vielfache davon erhalten wurden. Die Wahrscheinlichkeit, genaue Vielfache zu messen, ist um so größer, je schneller die gesamte Ladungsänderung erfolgt. Der in Tab. 5, Nr. 4 enthaltene Wert fällt fast genau ganzzahlig aus, weil er in Luft von größerem Feuchtigkeitsgehalt gemacht wurde. Ebenso kommt im allgemeinen das höchste vorhandene Maximum kräftig zur Ausbildung, das infolge seiner Konstanz gut beobachtet werden konnte (Tab. 4). Die Ganzzahligkeit ist vorhanden, wie noch in folgender Tab. 7 verdeutlicht sei, in der die gemessenen Maximalwerte den berechneten Werten, den Vielfachen multipliziert mit den Anfangsskalenteilen, gegenüber gestellt werden.

Tabelle 7

Gemessen:	274	482	150	96	157	300	127	63	400	239
Berechnet:	280	496	150	90	160	324	136	62	400	240

Gemessen:	41	120	60	254	60	27	72	110	118	246
Berechnet:	36	120	56	240	60	30	72	114	118	240

Die Nebenmaxima sind dagegen, wie bereits bemerkt, weniger beständig. Sie kommen zum Teil nicht ganz zur Entwicklung, weil entgegengerichtete Ladungsänderungen einander überdecken.

Wie bemerkt, ist der Verlauf bei fallender Temperatur völlig anders wie bei steigender Temperatur. Wenn überhaupt,

so findet nur geringe Zunahme des Dissoziationsgrades in auffallend kontinuierlicher Weise statt. Dabei spielt der Umstand mit, daß die bei hoher Temperatur stark ausgetrocknete Oberfläche des Phosphors schon bei höheren Temperaturen zu verlöschen beginnt, als dies bei steigender Temperatur eintritt, wie deutlich aus der obigen Kurve Fig. 11 hervorgeht. Die volle Oxydation zu Phosphorpentoxyd wird allmählich durch die Bildung von Oxydschichten, welche auf der getrockneten Oberfläche sich bilden (I. Teil, Abschnitt III), verhindert. Unterhalb 19° nimmt der anfangs bei steigender Temperatur vorhandene Wert von 62 Skalenteilen weiter ab und das kontinuierliche Leuchten endigt bei 15° . In letzterem Falle wird die oxydierende Fläche kleiner und daher sinkt die Menge der verfügbaren Säure unter den bei steigender Temperatur vorhandenen kleinsten Betrag. Das Maximum der Kurve betrug etwa das Doppelte des Anfangswertes (156 statt 70 Skalenteile).

Die maximal mögliche Ladung des negativen Ions: Aus der gegebenen Deutung des Verlaufs der Ionenausbeuten geht hervor, daß der Maximalwert der Aufladung die Zunahme der Ionenladung infolge steigender Basizität der dissoziierenden Säure anzeigt. Die negativen Ionen sind bei Wachsen der gesamten Ladung mehrfach geladen, ihre Zahl bleibt konstant. Die Änderung der negativen Ladung ist daher auf Änderung der Elementarquantenzahl eines einzelnen Ions zurückzuführen in voller Übereinstimmung mit den Schlüssen, welche aus der beobachteten Umladung und den hohen Beweglichkeiten der kleinsten Ionen gezogen wurden (I. Teil, Abschnitt IV). Dagegen läßt sich über das Verhalten der positiven Ladung vorläufig nichts Allgemeingültiges aussagen. Vielfach sind die positiven Ionen mit einem Elementarquant beladen, sie wurden aber auch mit vierfacher Ladung nachgewiesen (I. Teil, Abschnitt IV). Ob sie auch mit höherer Ladung existenzfähig sind, scheint nicht ausgeschlossen, wurde aber, da zunächst nicht näher von Interesse, nicht untersucht. Die Bindung mehrerer positiv geladener Wasserstoffatome (H^{+} -Ionen) untereinander erfolgt durch Wassermoleküle. Das Zustandekommen mehrfach positiv geladener Ionen ist daher auf spezifischen Einfluß des angelagerten Wassers im Moment der Dissoziation zurückzuführen.

Das wesentliche Ergebnis der obigen Deutung ist nun, daß das bemerkte ganzzahlige Verhältnis der Ladung im Maximum zu der zu Anfang vorhandenen direkt die Zahl der Elementarquanten angibt, mit welchen das negative Ion im Maximum beladen ist, vorausgesetzt, daß die Zahl der Elementarquanten des negativen Ions zu Anfang einer Meßreihe bekannt ist. Darüber läßt sich folgendes aussagen. Im I. Teil wurde die Ladung der negativen Ionen zu maximal vier oder sechs Elementarquanten angenommen, während den positiven Ionen einfache Ladung zukam. Dieser Schluß wurde gestützt durch die Massenproportionalität der Ladung und durch den Umstand, daß bei zweifacher Ladung der positiven Ionen, um die Massenproportionalität der Ladung zu sichern, sehr hohe negative Ladung erforderlich wäre. Es würden die negativen Ionen mit mindestens 16 Elementarquanten beladen sein müssen, entsprechend Radien von $5 \cdot 10^{-7}$ cm bei $t = 16$ Sek., während bei genauer Massenproportionalität $6,2 \cdot 10^{-7}$ cm erforderlich wären (I. Teil, Abschnitt IV, Fig. 11). (Der Radius des zweifach geladenen positiven Ions betrüge $2,5 \cdot 10^{-7}$ cm.) Derartig hohe Ladungen müssen aber mit Rücksicht auf die zu ihrer Bildung erforderliche hohe Energie und aus anderen im folgenden Abschnitt besprochenen Gründen als ausgeschlossen betrachtet werden. Eine nachträgliche Zusammenlagerung gleichgeladener Ionen kommt bekanntlich wegen der Kleinheit der Ionen nicht in Betracht.¹⁾

Betrachten wir daraufhin die in Tab. 4 enthaltenen Vielfache der Ladungen, so fällt folgendes auf. Vorwiegend betragen sie das Zwei- und Vierfache des Anfangswertes, weiterhin das Sechs- und Dreifache, und nur in einem Falle das Achtfache und vielleicht das Fünffache. Die achtfache Ladung war durch die äußerst niedrige Anfangstemperatur ausgezeichnet, und es steht in Übereinstimmung damit (Tab. 1), daß bei niederer Temperatur das Maximum höher und steiler ausfällt. Aus der auffallenden Ladungsübereinstimmung der kleinsten Ionen mit den erhaltenen Vielfachen der anfänglichen Ladung und auf Grund obiger Überlegungen dürfen wir den Schluß ziehen, daß die Ionen zu Anfang des Temperaturprozesses in

1) Die Bildung derart hoher Ladungen kommt erst zustande, wenn die Ionenradien durch Anlagerung an Nebelteilchen mehr als 10^{-8} cm betragen und somit gleichgeladene Ionen sich vereinigen können.

überwiegendem Maße einfach geladen sind. Sicherlich gilt dies für den Fall des obigen achtfachen Vielfachen. Mit demselben Phosphor wurde bei einer vorhergehenden Messung, bei der die Anfangstemperatur 17° betrug, nur der vierfache Betrag erreicht, während die Anfangsskalenteile nahezu übereinstimmten. Das läßt analog den Schluß zu, daß auch bei den übrigen vier- und sechsfachen Vielfachen mit Anfangstemperaturen oberhalb 15° in getrockneter Luft zu Anfang einfache Ladung vorlag. Bei nur doppelten Vielfachen im Maximum kann man zweifeln, ob anfangs doppelte oder einfache Ladung vorliegt, doch möchten wir auch in diesem Falle mit Rücksicht auf die Beobachtungen an demselben Phosphor (Nr. 7 und 8 Tab. 4) annehmen, daß in getrockneter Luft anfänglich einfache Ladung vorliegt. Dagegen tritt in feuchter Luft auch anfangs mehrfache Ladung auf, wie sich an Fig. 14 (Tab. 5) zeigen ließ. In Fig. 14 beträgt die Ladung des im Maximum vorhandenen negativen Ions 8 Elementarquanten. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die gesuchte Säure maximal achtbasisch zu dissoziieren vermag.

Die im Vorliegenden gegebene Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur bietet ein in sich geschlossenes Bild und scheint frei von besonderen Schwierigkeiten, abgesehen vielleicht von der Aussage, daß die Menge der dissoziierenden Säure im gesamten Temperaturintervall konstant bleibt. Dieser Befund wird in folgendem Abschnitt verständlicher, wenn wir nach der chemischen Natur der betreffenden Säure fragen. Über die näheren Bedingungen des eigenartigen Temperatureinflusses, besonders über die Abnahme der Dissoziationsstufe bei Überschreitung des Maximums bei steigender Temperatur dürfte sich erst genaueres aussagen lassen, wenn der Verlauf des komplizierten chemischen Prozesses und die Verteilung der freiwerdenden Energie über die einzelnen Produkte der Oxydation bei beliebiger Temperatur im einzelnen bekannt sind.

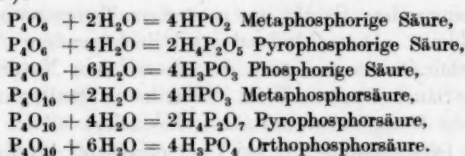
III. Über die Wahl der Säure

Bisher wurden folgende Säuren bei der langsamen Oxydation des Phosphors nachgewiesen, nämlich die phosphorige Säure ($P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$), die metaphosphorige Säure ($P_4O_6 + 2H_2O = 4HPO_2$), die Unterphosphorsäure (H_2PO_3)

und die Orthophosphorsäure ($P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$). Außerdem entstehen Phosphorwasserstoff und die Anhydride Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd, welche in wasserdampfhaltiger Luft sofort in Säuren übergehen.

Soweit die langsame Oxydation des Phosphors bekannt ist, erfolgt sie hauptsächlich in zwei Stufen, nämlich der Bildung von Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd, und damit verbunden die Bildung verschiedener Hydride. Doch laufen, wie es scheint, einzelne Reaktionen parallel, wie z. B. die Bildung von Unterphosphorsäure, welche, von Salzer bei der langsamen Oxydation nachgewiesen, etwa 10–20 Proz. der gesamten Säuremenge ausmachen soll. Sie ist nicht das Hydrid des Phosphortetroxyds; denn dieses geht in Lösung in die phosphorige Säure und Phosphorsäure über ($P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$) und entsteht auch bei der langsamen Oxydation nicht, sondern erst bei Erhitzen von Phosphortrioxyd auf Temperaturen oberhalb 210° . Die Molekularformel der Unterphosphorsäure in Lösung lautet H_2PO_3 . Sie ist eine zweibasische Säure. Für den vorliegenden Zweck kommt sie nicht in Frage.

Die Säuren, welche sich vom Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd ableiten, sind in folgender Zusammenstellung enthalten¹⁾:



Das Phosphormolekül besteht in flüssigem, gelöstem und gasförmigem Zustande aus 4 Atomen. Dem Phosphortrioxyd kommt ein Molekulargewicht entsprechend der Formel P_4O_6 zu, bestimmt durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, dem Pentoxyd nach seiner Dampfdichte P_4O_{10} . Auf der rechten Seite obiger Beziehungen stehen solche Molekularformeln, wie sie als für Lösungen gültig betrachtet werden. Es würde demnach, wie man bisher annimmt, in Lösung eine Teilung

1) Vgl. R. Schenck, Abbegs Handbuch der Anorganischen Chemie. 3. S. 3. 1907.

des sich aus den Komponenten ergebenden Moleküls in kleinere Gruppen eintreten, was mit Rücksicht auf das Folgende nicht gerade wahrscheinlich sein dürfte.

Auf Grund des Vorliegenden müssen wir nämlich annehmen, daß bei Vollzug der Reaktion in Dampfform das Säuremolekül aus der Gesamtzahl der reagierenden Atome sich zusammensetzt. Denn es würde keine von den obigen Säuren für unseren Zweck in Frage kommen, wenn ihre Molekularformel in Dampfform dieselbe wäre, welche oben angegeben ist, da mindestens acht Wasserstoffatome im Molekül vorhanden sein müssen. Setzen wir aber die Molekularformel ohne Unterteilung an, so ergibt sich folgendes:

Metaphosphorige Säure:	$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_8$
Pyrophosphorige Säure:	$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{10}$
Phosphorige Säure:	$\text{H}_{12}\text{P}_4\text{O}_{12}$
Metaphosphorsäure:	$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
Pyrophosphorsäure:	$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{14}$
Orthophosphorsäure:	$\text{H}_{12}\text{P}_4\text{O}_{16}$

Die Säuren, welche 8 bzw. 12 Wasserstoffatome haben, kommen für unseren Zweck in Betracht. Die metaphosphorige, die phosphorige Säure und die Orthophosphorsäure sind, wie bemerkt, bekannt. Es ist wahrscheinlich, daß auch die übrigen bei der langsamen Oxydation bisher nicht nachgewiesenen Säuren vorhanden sind, wie aus den weiter folgenden Ausführungen hervorgeht.

Um eine Auswahl unter den Säuren treffen zu können, ist es wichtig zu wissen, ob die Ionisierung bei Reaktion von Wasser mit Phosphortrioxyd oder mit Phosphorpentoxyd erfolgt. Darüber haben Schenck und Breuning nähere Versuche angestellt¹⁾ mit dem Ergebnis, daß bei Kontakt von Phosphortrioxyd mit Wasser Ionenbildung erfolge. Bei Durchsicht ihrer Versuche erheben sich jedoch Bedenken gegen eine solche Auffassung. Da die Versuche vielmehr zeigen dürften, daß erst Ionen entstehen, wenn das entstehende Phosphorpentoxyd mit Wasser in Berührung kommt, sei in folgendem näher darauf eingegangen. Der Gang ihrer Versuche war folgender. Ein Präparat von Phosphortrioxyd wurde einem Gasstrome ausgesetzt, welchem seine Feuchtigkeit

1) R. Schenck und E. Breuning, Ber. d. D. Chem. Ges. 47. S. 2601. 1914.

durch Kühlung mit flüssiger Luft entzogen werden konnte. Zur Entfernung des Sauerstoffgehaltes wurde das Gas über in einem Verbrennungsrohr befindliche, geglühte Kupfernetze geleitet. Aus den in Tabellenform mitgeteilten Resultaten scheint keine Änderung der Ionenausbeuten hervorzugehen, wenn Sauerstoff vorhanden oder wenn er restlos entfernt war. Daraus würde sich ergeben, daß ein Produkt, das aus dem Phosphorpentoxyd entstünde, für die Ionenbildung nicht in Betracht käme. Im einzelnen aber zeigen sich doch Unterschiede, wie aus der Wiedergabe der Resultate in Kurvenform

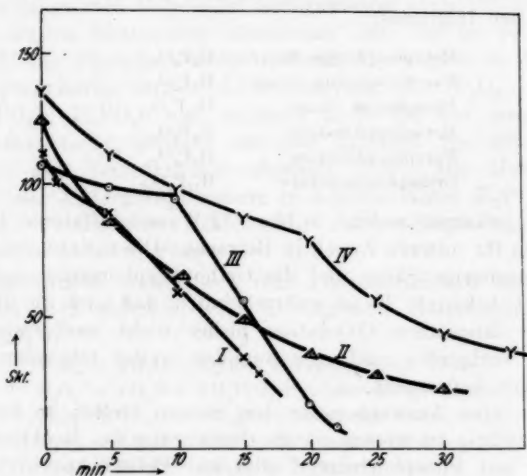


Fig. 17

zu entnehmen ist. Der zeitliche Verlauf des Ladungsabfalls des Elektrometers, durch welches hindurch die Phosphor-trioxyddämpfe strömten, ist in Fig. 17 enthalten. Die Kurve I bezieht sich auf Luft, Kurve II auf Stickstoff mit etwa 1 Proz. Sauerstoffgehalt. Beide Kurven haben anfangs dieselbe Neigung, nach 10 Min. verläuft Kurve II weniger steil als Kurve I. Demgegenüber bleibt die Ladung anfangs nahezu konstant, wenn der Stickstoff über die geglühten Kupfernetze geleitet wurde (Kurve III); plötzlich nach Verlauf von 10 Min. findet sehr kräftiger Abfall statt. Kurve IV, welche sich auf Wasser-

stoff bezieht, der über Kupfernetze geleitet wurde, verläuft etwas weniger steil als Kurve II.

Nun ist aber zu beachten, daß die völlige Absorption des Sauerstoffes durch glühende Kupfernetze nur zeitweilig erfolgt, wie wir folgendermaßen zeigen konnten. Wurde ein mit frischen Kupferdrahtnetzen gefülltes Hartglasrohr bis zur Rotglut der Kupfernetze erhitzt, ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet und weiter über weißen Phosphor geführt, so konnte etwaiger übrigbleibender Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch die Ionisation sehr genau nachgewiesen werden, da der elementare Phosphor mindestens erst zu Phosphortrioxyd oxydiert, um Leitfähigkeit zu verursachen. Eine Minute nach Beginn des Erhitzens waren keine Ionen mehr vorhanden. Es gelangte kein Sauerstoff mehr zum Phosphor. Aber sobald die Kupfernetze mit einer Schicht von Kupferoxyd versehen waren, trat wieder Leitfähigkeit von gleicher Intensität wie vor dem Erhitzen auf. In einem Verbrennungsrohr von 50 cm Länge bei einer beförderten Stickstoffmenge von 40 ccm/sec sind die frischen, noch ungebrauchten Kupfernetze in 5 Min. oxydiert, nur so lange ist der austretende Stickstoff sauerstofffrei. Bei den Versuchen, welche der Fig. 17 zugrunde liegen, war die beförderte Stickstoffmenge wahrscheinlich geringer, wie aus der Angabe hervorgeht, daß zur Mengenbestimmung die Blasen in einer Waschflasche gezählt wurden. Wir nehmen daher an, daß der anfangs fast horizontale Lauf der Kurve III auf völlige Absorption des Sauerstoffes durch die Kupfernetze zurückzuführen ist. Die geringe Ladungsabnahme ist auf die durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Phosphortrioxyd hervorgerufene Nebelbildung, wie Schenck und Breuning besonders bemerken, zurückzuführen. Der nach 10 Min. erfolgende plötzliche Abfall bedeutet demnach, daß nunmehr Sauerstoff zum Phosphortrioxyd gelangt.

Auch im Falle der Kurve IV scheint die Mitwirkung von Sauerstoff kaum zweifelhaft, wie sich folgendermaßen nachweisen ließ. Der einer Bombe entströmende Wasserstoff wurde mit Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet, durchstrich ein ausgeglühtes Asbestfilter und danach ein 40 cm langes, mit frischen Kupfernetzen gefülltes Hartglasrohr. Wurde das Hartglasrohr erhitzt, so blieb bald nach Erhitzung eine Minute lang, im wiederholten Falle drei Minuten lang, die Ionisierung

aus, um danach wieder dauernd einzusetzen. Die Intensität der Ionisierung war bei stärkstem Erhitzen der Kupfernetze mindestens nicht geringer als ohne Erhitzen, teilweise machte sich auch infolge Temperatursteigerung Ladungszunahme bemerkbar. Wir müssen daher annehmen, daß auch der Verlauf der Kurve IV die Anwesenheit von Sauerstoff anzeigt.

Aus den Resultaten von Schenck und Breuning dürfte zu folgern sein, daß Phosphortrioxyd ohne Anwesenheit von Sauerstoff nicht zu ionisieren vermag.

Für diese Auffassung seien noch weitere Gründe angeführt. Schenck, Mihr und Banthien¹⁾ betonen, daß Phosphortrioxyd in besonders hohem Maße ionisiere. Es ist aber zu beachten, daß der Dampfdruck des reinen Phosphors bei 20° 0,04 mm, der des Phosphortrioxyds 2,7 mm beträgt. Die intensivere Ionenmenge ist also auf die größere verdampfte Menge zurückzuführen. In einzelnen Fällen konnte ich außerdem beobachten, daß der Phosphor ebenso kräftig ionisierte wie Phosphortrioxyd, wobei ein Unterschied der Dissoziationsstufen mitspielen dürfte. Obige Beobachtung spricht also nicht für Phosphortrioxyd als besonderen Träger der Ionenbildung.

Beachtenswert ist eine andere von Schenck und Breuning mitgeteilte Beobachtung. Wurde nämlich die Feuchtigkeit erst mit dem Phosphortrioxyddampf in Berührung gebracht, nachdem dieser in wasserdampf freiem Gasstrom sich mehrere Sekunden befunden hatte (zurückgelegte Rohrlänge vom Phosphortrioxyd bis zum Elektrometer etwa 50 cm, Rohrweite etwa 1 cm), so trat niemals Leitfähigkeit auf. Dies wäre unverständlich, wenn die Ionenbildende Reaktion zwischen Phosphortrioxyd und Wasserdampf sich vollzöge. Eine etwa nicht ausreichende Konzentration des Phosphortrioxyddampfes kann nämlich das Ausbleiben der Ionenbildung nicht veranlassen, da bekanntlich schon winzige Spuren von reinem Phosphor eine beträchtliche Ionenmenge erzeugen, wobei die Konzentration des etwa vorhandenen Phosphortrioxyddampfes viel geringer ist als oben.²⁾ Es zeigte sich nur dann Leitfähigkeit,

1) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, a. a. O.

2) Vgl. R. Schenck und E. Scharff, Ber. d. D. Chem. Ges. 13, S. 1522. 1906. Die Leitfähigkeit wird zum Nachweis von analytisch nicht mehr nachweisbaren Phosphormengen benutzt; es werden noch

wei
stri
nun
aus
ein
Ob
ben
stor
rüh
pen
ion
dan
nas
fläc
ges
Sch
oxy
frei
stat
das
wir
trio
bild
Pho
där
an
ban
schl
Leu
wei
zur
Tu
0,00
5 Mi
4-10
1890

wenn der Gasstrom direkt über flüssiges Phosphortrioxyd strich. Die benutzte Konzentration der Feuchtigkeit (Trocknung¹⁾ mit Schwefelsäure) gewährleistete maximale Ionen-
ausbeute. Ihr Ausbleiben im anderen Falle spricht eher gegen eine Ionenbildung durch Phosphortrioxyd und Wasserdampf. Obiger Beobachtung dürfte folgendes zugrunde liegen. Das benutzte Gas war aus den besprochenen Gründen nicht sauerstofffrei. Das verdampfende Phosphortrioxyd war vor Berührung mit dem Wasserdampf schon völlig zu Phosphorpentoxyd oxydiert. Bereits gebildeter Phosphorpentoxyddampf ionisiert aber nicht bei nachträglichem Kontakt mit Wasserdampf, sondern nur, wenn Phosphorpentoxyddampf in statu nascendi mit Wasserdampf sich vereinigt.

Ferner wurde ein Phosphor benutzt, der aus der Oberfläche einer jahrelang im Wasser gelagerten Phosphorstange geschält wurde. Sie hatte sich mit einer weißen, wachsähnlichen Schicht überzogen, welche wahrscheinlich aus kräftigen Trioxyschichten bestand. Wurden diese einem wirklich sauerstofffreien Stickstoffstrome ausgesetzt, so fand keinerlei Ionenbildung statt. Erst wenn Sauerstoff zugeführt wurde, war sie vorhanden.

Es sei auch an das intermittierende Leuchten erinnert, das in Luft bei tiefer Temperatur eintritt. Im I. Teil hatten wir gezeigt, daß eine Oxydschicht, vermutlich Phosphortrioxyd, sich ansammelt, und dieses erst bei Leuchten Ionenbildung hervorruft. Das Leuchten setzt aber erst ein, wenn Phosphorpentoxyd gebildet wird. Gerade letztere Beobachtung dürfte ganz deutlich darauf hinweisen, daß die Ionenbildung an eine Reaktion zwischen Pentoxyd und Wasserdampf gebunden ist.

In getrockneter Luft oxydiert weißer Phosphor fast ausschließlich zu Phosphorpentoxyd, wie auch an dem intensiven Leuchten zu erkennen ist. Die entwickelten Nebel sind vorzugsweise die Säuren des Phosphorpentoxyds. Das Verfahren zur Gewinnung von Phosphortrioxyd nach Thorpe und Tutton¹⁾ durch Verbrennung von Phosphor in trockenem

0,004 mg Phosphor am Spannungsabfall des Elektroskops während 5 Min. bemerkbar. — Bei Messung mit Binantelektrometer würden bis $4 \cdot 10^{-8}$ mg nachweisbar.

1) T. E. Thorpe und A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc. 57. S. 445. 1890; 59. S. 1019. 1891.

Sauerstoffströme gibt nur eine Ausbeute von höchstens einigen Prozent Phosphortrioxyd. In größerer Entfernung von langsam oxydierendem Phosphor dürften die Säuren des Pentoxyds überwiegen. Oben wurde noch Ionenbildung in erheblichem Abstände bis zu 1 m in günstigen Fällen nachgewiesen. Auch die starke Neubildung von Ionen bei plötzlichem Temperatursturz (I. Teil, Kap. II) fand in größerem Abstände vom Phosphor statt.¹⁾ Reines Phosphortrioxyd leuchtet bekanntlich intensiv in Luft, weil es kräftig oxydiert. In der allmählichen Entstehung der Ionen im Luftströme möchten wir eine weitere Stütze für unsere Auffassung sehen, daß eine sich vom Pentoxyd ableitende Säure zur Dissoziation gelangt.

In diesem Falle bleibt die Wahl zwischen der Orthophosphorsäure und der Pyrophosphorsäure. Die Orthophosphorsäure ist das Endprodukt der Säurebildung. Ihre Menge nimmt mit steigender Temperatur ständig in erheblichem Maße zu und man müßte bei ihrem Zerfall auch eine Zunahme der die Dissoziation besorgenden Mengen erwarten. Das trifft aber, wie aus der Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Temperatur hervorgeht, nicht zu. Die dissoziierende Menge bleibt (Abschnitt I) bei variabler Temperatur konstant. Außerdem dissoziiert die Orthophosphorsäure nicht stark; maximal vermögen in Lösung nur drei Wasserstoffatome als Ionen aufzutreten, im allgemeinen spaltet sie nur ein Ion ab.

Dagegen spricht alles für die Dissoziation der Pyrophosphorsäure. Der Umstand, daß die neutrale dissoziierende Menge konstant bleibt, wird so begreiflich. Die Pyrophosphorsäure steht (vgl. oben die Zusammenstellung) der zeitlichen Bildung und ihrem Wassergehalte nach in der Mitte zwischen

1) Dazu sei über eine Beobachtung von G. C. Schmidt (Ann. d. Phys. 10, S. 718. 1903) folgendes gesagt. Es wurde ein Phosphor in einer geschlossenen Flasche verbrannt, in der sich eine Phosphorsäurelösung befand, auch die Glaswände waren gut benetzt. Bei Verbrennung des Phosphors zeigte sich nur geringe Leitfähigkeit. Erst, wenn die Flasche geschüttelt wurde, ohne daß Flüssigkeit verspritzte, war plötzlich sehr hohe Leitfähigkeit vorhanden. Die Veranlassung hierzu ist in dem Ausgleich von Temperaturdifferenzen im Innern der Flasche zu sehen. Der Phosphornebel wirbelte hin und her und infolgedessen wurde die dissoziationsfähige Phosphorsäure plötzlich von hoher auf niedere Temperatur übergeführt, was, wie im I. Teil, Abschnitt II gezeigt wurde, eine sehr kräftige Zunahme der Ionenbildung zur Folge hat.

der Metaphosphorsäure und der Orthophosphorsäure, welche durch Bindung von je zwei Wassermolekülen entstehen. Die Konstanz der dissoziierenden Mengen erklären wir in der Weise, daß bei jeder Temperatur die gleiche Menge der Metaphosphorsäure in die Pyrophosphorsäure, wie an Pyrophosphorsäure in die Orthophosphorsäure übergeht. Die jeweils zur Dissoziation gelangende Menge der Pyrophosphorsäure bleibt somit im ganzen Temperaturgebiet konstant. Diese Erklärung, wenn auch im einzelnen nicht durchsichtig, scheint sehr einleuchtend. Das anfängliche Vorhandensein der Metaphosphorsäure nehmen wir an, und das ist auch wahrscheinlich, da die Wassermoleküle in zeitlicher Folge gebunden werden.

Die Pyrophosphorsäure neigt, wie es scheint, am stärksten von allen Phosphorsäuren zur Dissoziation. Alle ihre Wasserstoffatome vermögen in Lösung als Ionen aufzutreten. Schenck sagt¹⁾: „Die Pyrophosphorsäure hat große Neigung zur Bildung komplexer Ionen.“ Man kennt in Lösung nur Salze von der Form $M_4P_2O_7$ und $M_2H_2P_2O_7$, zwei- und vierfache Aufspaltung, welche mit den oben vorwiegend gefundenen Dissoziationsstufen (vgl. Tab. 4) vorzüglich übereinstimmt.

Ferner nimmt die Basizität der Säuren des Phosphors mit Zunahme der Sauerstoffatome zu. Die Pyrophosphorsäure hat die meisten Sauerstoffatome mit Ausnahme der Orthophosphorsäure, welche wir aber aus den bemerkten Gründen für den vorliegenden Zweck nicht heranziehen können.

Die zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderliche hohe Energie weist ebenfalls auf die Dissoziation der Pyrophosphorsäure hin (näheres unten). Ihre Bildungswärme beträgt 533 Kal. ($H_4P_2O_7$, flüssig). Bei Oxydation von Phosphortrioxyd zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5) wird eine Energie von rund 300 Kal. frei, während Phosphortrioxyd (P_2O_3) 75 Kal. und die davon abgeleitete Pyrophosphorige Säure ($H_4P_2O_5$, flüssig) nur 383 Kal. entwickelt.

Die Bildung und Dissoziation der Pyrophosphorsäure erfolgt gleichzeitig mit der Bildung des Pentoxyds, wie schon oben bemerkt. Die kristallisierte Pyrophosphorsäure ist z. B. in Dampfform nicht leitend. Erst wenn durch Erwärmen eine Rückbildung zu elementarem Phosphor stattfindet und dieser

1) R. Schenck, a. a. O.

seinerseits oxydiert, was an einem rötlichen Niederschlag kenntlich wird, sind Ionen vorhanden.¹⁾

Auf Grund obiger Überlegungen glauben wir aussagen zu können, daß die Ionisation durch die *Dissoziation der Pyrophosphorsäure* zustande kommt, deren Vorhandensein bei der langsamen Oxydation dadurch nachgewiesen ist und deren nähere Existenzbedingungen hinsichtlich des Auftretens mehrfach geladener Ionen wie auch ihres Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen aus dieser Untersuchung ersichtlich sind.

Über die Frage der zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderlichen Energie möchten wir noch folgendes hinzufügen. Es ergab sich, daß der häufige Zerfall in einfach geladene Ionen bei Temperatursteigerung in steigende Basizität überging, so daß überwiegend maximal vierfache Aufspaltung, in besonderen Fällen achtfach geladene Ionen vorlagen. Ein annähernder Wert für die zu Erzeugung derart hoch geladener Ionen erforderlichen Dissoziationsarbeit würde folgender sein. Unter Zugrundelegung der Formel $A = \frac{n_1 n_2 e^2}{D r}$, wo bedeuten A die Dissoziationsarbeit, n_1 bzw. n_2 die Zahl der Elementarquanten der dissoziierenden Ionen, e das Elementarquantum, D die Dielektrizitätskonstante und r der Abstand der positiven von der negativen Ladung im Molekül, berechnet sich z. B. aus der Dissoziationswärme von Wasser (H^+aq , OH^-aq), welche 13,7 Kal. beträgt, ein Abstand der Ladungen von $0,3 \cdot 10^{-8}$ cm. Es scheint allerdings fraglich, ob der volle Betrag der Dielektrizitätskonstante angenommen werden kann, da ein großer Teil der Dissoziationsarbeit in einem Ladungsabstand bis zu einem Moleküldurchmesser geleistet werden dürfte. Daher dürfte der oben berechnete Abstand möglicherweise größer ausfallen. Zur Erzeugung eines einfach geladenen Ionenpaares im Dielektrikum Wasser ist nach obigem eine Energie von $9 \cdot 10^{-13}$ Erg erforderlich. Auch im vorliegenden Falle vollzieht sich die

1) Der von Schenck und Breuning (a. a. O.) mitgeteilte Versuch über die Kondensation der Phosphoroxysäure bei -180° und den bei -80° scheinbar vorhandenen merklichen Dampfdruck eines aktiven Produktes, einer Phosphoremanation, ist nicht ganz durchsichtig. Es dürfte sich um Phosphortrioxyddämpfe handeln, welche vermutlich im Rohre zwischen Elektrometer und nächstem Temperaturbad niedergeschlagen und bei Nachlassen der Kühlung, statt flüssige Luft Kohlensäurebad, wieder frei wurden.

Dissoziation in dem Ladungsabstand, in dem der überwiegende Teil der Dissoziationsarbeit geleistet wird, in einer Wasserhülle, da bereits im Moment der Dissoziation mehrere Wassermoleküle angelagert sind. Es wurde oben gezeigt, daß in Luft von Zimmerfeuchtigkeit der Übergang zu einer höheren Dissoziationsstufe schneller erfolgt als in getrockneter Luft und die jeweilige Dissoziationsstufe unter sonst gleichen Bedingungen höher als in getrockneter Luft ausfällt. Im extremen Falle achtfacher Ionenladung berechnet sich eine Dissoziationsenergie von $5,76 \cdot 10^{-11}$ Erg pro Molekül.

Letzterer Wert ist von der Größenordnung des für die Bildungswärme sich ergebenden Wertes. Die Bildungswärme der Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$, flüssig) aus den Elementen beträgt 533 Kal.; legen wir die oben erhaltene Molekularformel $H_8P_4O_{14}$ zugrunde, so ergibt sich mit Berücksichtigung der Verdampfung ein Betrag von rund 1000 Kal. = $4,2 \cdot 10^{13}$ Erg, woraus eine Wärmetönung von $7 \cdot 10^{-11}$ Erg pro gebildetes Säuremolekül resultiert. Dieser Wert fällt etwas größer aus als der oben angegebene Betrag für achtfach geladene Ionen und beträgt etwa das 80fache der zur Erzeugung eines einfach geladenen Ionenpaares erforderlichen Energie.

Die Frage, wie die zur Dissoziation erforderliche Summation der Energie im Molekül sich vollzieht, dürfte zwar auch von allgemeinerem Interesse sein, scheint aber vorläufig im einzelnen nicht näher übersehbar. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auf rund 1 Million zur Oxydation verbrauchter Sauerstoffmoleküle nur ein gebildetes Ion kommt. Der zur Dissoziation gelangende Anteil der gesamten Säuremengen ist also als relativ außerordentlich klein anzusehen. Der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationsstufe, ihre anfängliche Zunahme und ihr allmählicher Rückgang, die allmähliche Entstehung der Ionen im Luftstrom und die starke Zunahme der freien Ladung bei plötzlich abnehmender Temperatur dürften auf komplizierte Verhältnisse hinweisen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Untersuchung der Ionenausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt folgendes. Der Verlauf der Ionenausbeuten bei steigender und bei fallender Temperatur ist verschieden. Im allgemeinen nimmt mit steigender Tempe-

ratur die Ionenausbeute zu und fällt nach Überschreitung eines mehr oder weniger breiten Maximums in die Nähe des anfangs vorhandenen Wertes ab. Oft bilden sich mehrere Maxima in Spitzen- oder Höckerform, teilweise wird bei Temperaturen zwischen 35 bis 40° kurz vor der Entflammung noch eine kleine Spitze sichtbar. Die Ausbeute im Maximum ist innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von der Größe des Phosphors. Feuchtigkeitsschichten auf der Oberfläche des Phosphors sind unbeteiligt an dem Zustandekommen des Maximums. In getrockneter Luft setzt die Ionenbildung erst bei höherer Temperatur ein.

Die Höhe und Lage des Maximums wird durch die Temperatur, bei welcher der Phosphor dem Luftstrom ausgesetzt wird, deutlich beeinflusst. Bei niedriger Temperatur steigt die Kurve schnell zu einem hohen spitzen Maximum an, bei Temperaturen oberhalb 20° erfolgt der Anstieg allmählich zu einem breiten, flachen Maximum. In feuchter Luft fallen die Kurven gleichmäßiger aus. Die in getrockneter Luft vorhandenen Spitzen und Einschnitte kommen nicht zum Vorschein. Der Feuchtigkeitsgehalt hat die Tendenz, das Maximum mit schnellem Anstieg entstehen zu lassen und länger konstant zu halten.

Bei fallender Temperatur kommt z. T. kein Maximum zur Ausbildung, z. T. nur ein sehr schwaches Maximum. Die Ausbeute nimmt bei niedriger Temperatur bis unter den anfänglich vorhandenen Wert gegen Null ab.

2. Über die Deutung der Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Temperatur. Da ohne Wasserdampf keine Ionen entstehen, so schließen wir mit bezug auf die im ersten Teil erhaltenen Ergebnisse über Mehrfachladung der Ionen (die negativen Ionen sind vorzugsweise mehrfach geladen), daß die Ionisation durch die Dissoziation einer im Verlauf der Oxydation entstehenden Säure des Phosphors zustande kommt.

Aus dem erhaltenen Kurvenlauf gehen 2 Regelmäßigkeiten hervor, 1. die anfängliche Ladung bei Einführung des Phosphors in den Luftstrom stimmt, abgesehen von besonderen Ausnahmen, mit der kurz vor Entflammung vorhandenen Aufladung überein. 2. Die Ladung im Maximum einer Kurve beträgt ein ganzes Vielfaches der der Anfangstemperatur ent-

sprechenden Ladung. — Der Grund zu diesen Gesetzmäßigkeiten wird in folgendem gesehen.

Die Menge der dissoziierenden Säure bleibt im ganzen Temperaturintervall angenähert konstant. Die Ausbildung der Maxima wird durch verschiedenstufige Dissoziation verursacht.

Auf solche Weise wird das beobachtete ganzzahlige Verhältnis verständlich. Teilweise beträgt bei hoher Temperatur im Abstieg der Kurve die Ladung ebenfalls ein ganzzahliges Vielfaches der anfänglichen Ladung, was besagt, daß die anfängliche Dissoziationsstufe noch nicht wieder erreicht ist. Dieser Umstand spricht daher nicht gegen die Konstanz der dissoziierenden Menge.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß das ganzzahlige Verhältnis der maximal vorhandenen zu der anfänglichen Ladung angibt, ein wievielfaches die Dissoziationsstufe im Maximum von der zu Anfang vorhandenen Aufspaltung beträgt. Ist die anfänglich vorhandene Dissoziationsstufe bekannt, so ergibt sich aus der im Maximum vorhandenen Dissoziationsstufe die Zahl der Elementarquanten, mit denen ein negativ geladenes Ion im Maximum geladen ist. So ist es möglich, die maximal erreichbare Ladung eines Ions zu bestimmen. In einem besonderen Falle wird maximal ein achtfaches Vielfaches der Anfangsladung erhalten. Auf Grund von Überlegungen, die sich auf die im I. Teil mitgeteilte Proportionalität der angelagerten Masse mit der Ionenladung stützen, ergibt sich, daß im allgemeinen, sicherlich in dem Falle des achtfachen Vielfachen, anfänglich einfach geladene Ionen vorliegen. Dies berechtigt mit Rücksicht auf die bei verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Vielfachen zu dem Schluß, daß maximal achtfach geladene negative Ionen aufzutreten vermögen. Die betreffende Säure vermag maximal achtbasisch, vorwiegend ein-, zwei- und vierbasisch zu dissoziieren.

3. Alle Beobachtungen sprechen dafür, daß die dissoziierende Säure erst bei Reaktion von Phosphorpentoxyd mit Wasserdampf entsteht. Für den vorliegenden Zweck kommen die Pyrophosphorsäure und die Orthophosphorsäure in Betracht. Letztere ist nur eine mittelstarke Säure und ihre Menge nimmt, da sie das Endprodukt der Säurereihe darstellt, mit wachsender Temperatur ständig zu. Die beobachtete Konstanz der dissoziierenden Säuremenge bliebe demgegenüber nicht

recht verständlich. Dagegen werden wir auf Grund aller experimentellen Anhaltspunkte zu dem Schlusse geführt, daß die Ionenbildung durch die *Dissoziation der Pyrophosphorsäure* zustande kommt. Die Konstanz der Säuremenge wird so begreiflich, da die Pyrophosphorsäure ihrem Wassergehalt und ihrer zeitlichen Bildung nach zwischen der Metaphosphorsäure und der Orthophosphorsäure steht.

Für die Dissoziation der Pyrophosphorsäure liegen im Falle der langsamen, energiereichen Oxydation des Phosphors sehr günstige energetische Bedingungen vor, welche die maximal achtfache Aufspaltung ermöglichen. Im einzelnen läßt sich zwar die ermittelte Beziehung der Dissoziationsstufe zu der jeweiligen Temperatur nicht übersehen, jedoch ist beachtenswert, daß nur ein verschwindend geringer Prozentsatz der gesamten erzeugten Säuremenge zur Dissoziation gelangt, da auf etwa 10^5 gebildete Säuremoleküle nur ein gebildetes Ion kommt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Technischen Hochschule München ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Geheimrat J. Zenneck für gern gewährte Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, März 1927.

(Eingegangen 17. März 1927)

5. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen; von G. Borelius

In einer neulichst veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurden die Gesetzmäßigkeiten des Durchgangs von Wasserstoff durch Metallwände untersucht. Die dabei zunächst beobachtete Durchgangsgeschwindigkeit ist von zwei Faktoren abhängig, einerseits die Löslichkeit des Wasserstoffs in dem Metalle, andererseits die Diffusionsfähigkeit. Hier folgt nun eine durch die frühere Arbeit angeregte Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit auf Grund älterer Messungen und eine Theorie derselben, sowie eine Diskussion der Natur der Diffusion des Wasserstoffs in den Metallen. Die Behandlung soll sich, mit Ausschluß der speziellen Verhältnisse in Palladium und gewissen anderen Metallen bei niederen Temperaturen und hohen Drucken und der Hydridbildung, auf die Verhältnisse bei höheren Temperaturen beschränken.

1. Experimentelle Resultate betreffend die Löslichkeit

Die Löslichkeit bei höheren Temperaturen ist uns bekannt hauptsächlich durch die umfassenden Arbeiten von Sieverts und seinen Mitarbeitern aus den Jahren 1907—15. Von den zahlreichen Veröffentlichungen dieser Schule werden wir im folgenden nur die angeben, denen wir direkt Material entnehmen werden.

Die Untersuchungen von Sieverts umfassen u. a. die Wasserstofflöslichkeit in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei Cu, Fe und Ni²⁾, Pt³⁾, Pd⁴⁾ und Legierungen von Pd mit Au, Ag und Pt.⁵⁾

1) G. Borelius und S. Lindblom, *Ann. d. Phys.* 82. S. 201. 1927.

2) A. Sieverts, *Ztschr. f. phys. Chem.* 77. S. 591. 1911.

3) A. Sieverts und E. Jurisch, *Chem. Ber.* 45. S. 221. 1912.

4) A. Sieverts, *Ztschr. f. phys. Chem.* 88. S. 108. 1914 und 88. S. 451. 1914.

5) A. Sieverts, E. Jurisch und A. Metz, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 92. S. 329. 1915.

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck p bei konstanter Temperatur ist immer bei höheren Temperaturen Proportionalität mit \sqrt{p} gefunden worden. Die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck wird von Sieverts durch Kurven in Konzentrations-Temperaturdiagrammen dargestellt und dazu wird bemerkt, daß diese Kurven in bestimmten Temperaturgebieten ziemlich geradlinig sind. Die Natur der

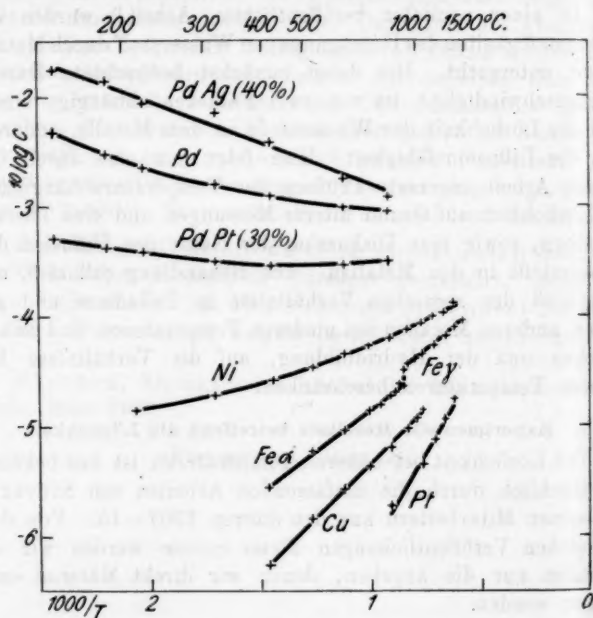


Fig. 1

Temperaturabhängigkeit ist aber, soweit ich gefunden habe, bei Sieverts nie näher diskutiert worden.

Da nun die Temperaturabhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Metalle sich überwiegend von einem Faktor $e^{-b/T}$ beherrscht erwiesen hatte¹⁾, so daß der Logarithmus der bei konstantem Druck durchtretenden Menge gegen $1/T$ aufgetragen, weitgehend geradlinig

1) G. Borelius und S. Lindblom, a. a. O.

Kurven gab, lag es nahe zu untersuchen, ob dies nicht auf eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zurückzuführen sei. In der Fig. 1 sind nun die Resultate Sieverts, betreffend Löslichkeit bei Atmosphärendruck, in ähnlicher Weise, d. h. in einem $\log c - 1/T$ -Diagramme (c Konzentration in g/ccm), dargestellt. Die Figur enthält sämtliche näher untersuchte reine, feste Metalle und zwei Beispiele der untersuchten Legierungen.

Die Kurven sind nun in Wirklichkeit bei hohen Temperaturen auffallend geradlinig, und weiter fällt auf, wie sie gegen einem engen Gebiet von der $1/T = 0$ -Achse konvergieren. Man kann deshalb die Temperaturabhängigkeit durch eine Gleichung der Form

$$(1) \quad \log c = \log \alpha - \frac{\beta}{T}$$

oder

$$(2) \quad c = \alpha e^{-\beta/T}$$

darstellen, wo die α bei hohen Temperaturen verhältnismäßig wenig temperaturabhängig sind und für verschiedene Metalle angenähert denselben Wert haben, während die Löslichkeit hauptsächlich durch die Größe von β bestimmt wird.

2. Berechnung der Löslichkeit

Wir gehen erstens von der Annahme aus, daß der im Metalle gelöste Wasserstoff überwiegend einatomig ist. Diese Annahme erklärt in einfacher Weise die Proportionalität mit \sqrt{p} und ist aus diesem Grund von früheren Forschern allgemein angenommen worden. Sie ist zwar nicht die einzig mögliche, wird aber besonders auch durch die folgenden Resultate gerechtfertigt.

Wir haben dann zur Berechnung der Konzentration c_1 im Metalle einerseits das Gesetz von Henry auf die Gleichgewichte der Wasserstoffatome angewendet:

$$(3) \quad c_1 = k p_1,$$

wo p_1 der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs ist und k nur von der Temperatur und vom Material abhängt. Andererseits gilt in der Gasphase das Massenwirkungsgesetz

$$(4) \quad p_1^2 = K p_2,$$

wo p_2 Partialdruck der H_2 -Moleküle (nahe gleich dem Totaldruck) und K die Dissoziationskonstante ist. Wir wollen hier und im folgenden Drucke in Atm. , Konzentrationen in g/ccm rechnen. Die Brauchbarkeit dieser Gleichungen folgt aus dem Verteilungssatz von Nernst¹⁾ und ist gerade für das Wasserstoffgleichgewicht von Richardson²⁾ thermodynamisch aufgewiesen worden. Um einen Ausdruck für c_1 zu erreichen, ist es somit notwendig, die Temperaturfunktionen h und K dieser beiden Gleichungen zu berechnen.

Wir wenden uns zuerst der Gleichung (3) zu und machen den für unsere Berechnung grundlegenden Ansatz, daß die Wasserstoffatome im Metalle frei sind, d. h. wie in der Gasphase drei translatorische Freiheitsgrade haben. Nach einem bekannten Verteilungssatz der statistischen Mechanik ist dann

$$(5) \quad c_1 = \gamma_1 v e^{U/RT},$$

wenn γ_1 die Konzentration der H-Atome in der Gasphase ist, U die Energie, die nötig ist, um ein Grammatom H aus dem Metall in die Gasphase überzuführen, R die Gaskonstante pro Mol, wie U in gcal gerechnet, und v das den Wasserstoffatomen pro ccm des Metalls zwischen den Metallatomen zur Verfügung stehende Volumen. Wir müssen erwarten, daß v von der Größenordnung 1 aber kleiner als 1 sein soll. Die Gasgleichung gibt weiter

$$(6) \quad \gamma_1 = \frac{M_1}{R^1 T} p_1,$$

wo das Molgewicht des einatomigen Wasserstoffs $M_1 = 1,008$ ist, und die Gaskonstante den Wert $R^1 = 82,04 \text{ atm. ccm/Grad}$ hat. (5) und (6) geben

$$(7) \quad c_1 = \frac{1,008}{82,04} \frac{v}{T} e^{U/RT} p_1$$

als Ausdruck für das Gesetz von Henry (3), (4) und (7) geben weiter, wenn wir p_2 gleich dem Totaldruck p setzen, was ja bei nicht besonders hohen Temperaturen gestattet ist

$$(8) \quad c_1 = \frac{1,008}{82,04} \frac{v}{T} e^{U/RT} K^{1/2} p^{1/2}$$

oder logarithmiert, mit Benutzen von 10-Logarithmen,

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 563. 1921.

2) O. W. Richardson, Phil. Mag. 7. S. 266. 1904.

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \log c_1 &= \frac{U}{2,3 \dots R} \cdot \frac{1}{T} - \log T + \log v + \frac{1}{2} \log K \\ &\quad + \frac{1}{2} \log p + \log \frac{1,008}{84,02} \end{aligned} \right.$$

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung der Dissoziationskonstante K der Gleichung (4). Die folgende Berechnung unterscheidet sich nicht prinzipiell von der anderer Autoren¹⁾ wird aber, um die Temperaturabhängigkeit möglichst genau kennen zu lernen, durchgeführt. Nach einem bekannten Satz der Thermodynamik ist

$$(10) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{W}{R T^2},$$

wo W bei konstantem Drucke die Wärmetönung der Reaktion $2H \rightarrow H_2$ ist. Für W gilt

$$(11) \quad W = W_0 + \frac{5}{2} R T - E_{r,}$$

W_0 ist dabei die Bildungswärme von H_2 aus $2H$ beim absoluten Nullpunkte, $\frac{5}{2} R T$ kommt von bei der Reaktion verlorener Translationsenergie, $1 R T$ von der Druckarbeit, $E_{r,}$ ist die Summe von Rotations- und Schwingungsenergie des Gammoleküls H_2 .

Gleichung (11) in (10) eingesetzt, gibt nun nach der Integration

$$(12) \quad \ln K = -\frac{W_0}{R T} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E_{r,} dT}{T^2} + 2i_1 - i_2,$$

wo i_1 und i_2 die chemischen Konstanten von H und H_2 sind.

Gehen wir in (12) zu 10-Logarithmen über und führen den Wert von $\log K$ in (9) ein, erhalten wir endlich

$$(13) \quad \log c_1 = \log v + \frac{1}{2} \log p + \frac{\beta}{T} + \Sigma,$$

wo

$$(13') \quad \beta = \frac{U - 0,5 W_0}{2,3 \dots R}$$

und

$$(13'') \quad \left\{ \begin{aligned} \Sigma &= \frac{1}{4} \log T - \frac{1}{2 \cdot 2,3 \dots R} \int_0^T \frac{E_{r,} dT}{T^2} \\ &\quad + \frac{2i_1 - i_2}{2 \cdot 2,3 \dots} + \log \frac{1,008}{84,02} \end{aligned} \right.$$

1) K. Wohl, Ztschr. f. Elektrochem. 30. S. 49. 1924.

Σ kann nun numerisch ausgewertet werden. Das Integral habe ich, von den empirischen C_p -Werten ausgehend, durch doppelte graphische Integration ermittelt. Es ist dabei eine von Kemble und v. Vleck¹⁾ gemachte Zusammenstellung der experimentellen Resultate von Pier, Eucken, Escher, Scheel und Heuse und Croft benutzt worden. Die Resultate finden sich in der Tab. 1.

i_1 und i_2 sind nach der von Sackur, Tetrode, Stern u. a. aufgestellten theoretischen Formel

$$(14) \quad i = \ln (2 \pi m)^{3/2} h^{-3} k^{5/2}$$

(m -Molekülmasse, h Plancksche Konstante, k Gaskonstante pro Molekül) berechnet. Man bekommt mit $m_1 = 1,65 \cdot 10^{-24}$, $m_2 = 3,3 \cdot 10^{-24}$, $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$ und $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ c. g. s.:

$$i_1 = 10,2 \text{ und } i_2 = 11,2 \text{ (lnbar} \cdot \text{grad}^{-5/2})$$

und es wird

$$2i_1 - i_2 = 9,2 \text{ (lnbar} \cdot \text{grad}^{-5/2})$$

und die Integrationskonstante der Gleichung (12), die die Dimension $\ln(\text{Atm} \cdot \text{Grad}^{-5/2})$ hat, wird

$$(15) \quad 2i_1 - i_2 = 9,2 - \ln \frac{\text{Atm.}}{\text{Bar}} = 9,2 - \ln 1,013 \cdot 10^6 = -4,8.$$

Die berechneten Σ -Werte sind auch in der Tab. 1 angegeben. Sie variieren in dem uns interessierenden Temperaturgebiete nur wenig.

Tabelle 1

T abs.	$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$ gcal/Grad	Σ
300	0,52	-2,39
500	1,12	2,40
700	1,61	2,41
1000	2,20	2,44
1500	2,97	2,48
2000	3,59	2,52

Die Kenntnis der Dissoziationswärme W_0 beim absoluten Nullpunkte ist für die Prüfung der theoretischen Resultate

1) E. C. Kemble und J. H. van Vleck, Phys. Rev. 21. S. 653. 1923.

dieser Arbeit nicht nötig. Sie wird nur für die spätere Berechnung der Größen U von Bedeutung. Dabei wollen wir den Wert $W_0 = 96000$ gcal benutzen. (Langmuir¹⁾ berechnet aus Wärmeleitmessungen $W_0 = 97000$, Wohl²⁾ aus Explosionsversuchen mit Chlorknallgas 95000).

3. Prüfung der Theorie an den Messungen von Sieverts

Es gilt nun zu untersuchen, ob das Endresultat unserer Berechnungen, die Gleichung (13), geeignet ist, die experimentellen Resultate von Sieverts, die in der Fig. 1 zusammengestellt worden sind, wiederzugeben. Wir finden sogleich, daß die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit [Gleichung (1)] in ihren großen Zügen mit (13) übereinstimmt, wenn v und U konstant oder wenig temperaturabhängig angenommen werden.

Es fragt sich dann weiter, ob für v vernünftige Werte herauskommen. Wir müssen erwarten, daß v von der Größenordnung 1 aber kleiner als 1 sein soll. Zur Berechnung von v gehen wir folgendermaßen vor. Wir setzen in (13), da die Messungen bei Atmosphärendruck ausgeführt worden sind, $p = 1$, behandeln v für hohe Temperaturen als nahe konstant und bilden aus (13) näherungsweise

$$(16) \quad \frac{d \log c_1}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \beta + \frac{d \Sigma}{d \left(\frac{1}{T} \right)}.$$

Den Wert dieser Größe bestimmen wir graphisch aus den Neigungen der Kurven der Fig. 1 bei hohen Temperaturen, und bekommen nach Korrektur für $d \Sigma / d \left(\frac{1}{T} \right)$ die Werte von β .

Die gemessenen Neigungen, die zugehörigen mittleren Temperaturen und die β -Werte sind in der Tab. 2 eingetragen. Mit Hilfe dieser β -Werte, Σ -Werte der Tab. 1 und der angegebenen, der Fig. 1 entnommenen Werte für $\log c_1$, berechnen wir dann gemäß (13) die v -Werte der 6. Spalte der Tab. 2. Wir sehen, daß die theoretische Voraussage über die Größenordnung von v gut, in Anbetracht der vielen heute noch unsicheren Momente der Berechnung sogar überraschend gut, erfüllt ist.

1) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. 29. S. 153. 1926.

2) K. Wohl, a. a. O.

Tabelle 2

Metall	T	$\frac{d \log e_1}{d 1/T}$	β	$\log e_1$	v	U
PdAg	1000	+ 800	+ 550	- 2,84	0,1	51000
Pd	1000	+ 180	- 70	- 3,03	0,3	48000
PdPt	1000	- 80	- 330	- 3,52	0,2	46000
Ni	1250	- 900	- 1210	- 4,08	0,2	43000
Fe α	900	- 1500	- 1720	- 5,03	0,2	40000
Fe γ	1350	- 1580	- 1920	- 4,30	0,4	39000
Cu	1000	- 2000	- 2250	- 5,35	0,2	38000
Pt	1350	- 3370	- 3710	- 5,22	1,0	31000

In der Fig. 1 zeigen indessen die Kurven für Pd, PdPt und Ni, die über einem größeren Temperaturgebiete hinreichend genau gemessen worden sind, eine deutliche Krümmung. Wenn wir an der Gleichung (13) als Form für diese Kurven festhalten wollen, müssen wir, da Σ gut konstant ist, entweder v oder U temperaturabhängig annehmen. Es kann auch sein, daß die Krümmung mit den im Abschnitt 5 besprochenen besonderen Verhältnissen eben in Pd und Ni zusammenhängt.

Aus (13) können wir weiter, da W_0 angenähert bekannt ist, die Lösungswärme U der Metalle für einatomigen Wasserstoff erhalten. Die Werte der letzten Spalte der Tab. 2 sind mit $W_0 = 96\,000$ gcal/Mol berechnet worden.

4. Die Natur der Druckabhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit

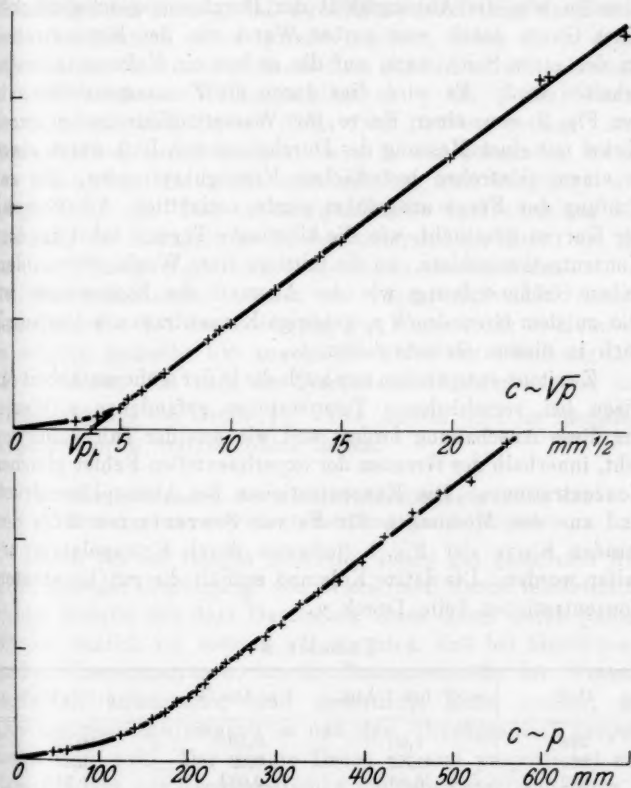
Lindblom und ich hatten gefunden, daß die durch eine Metallwand, an dessen Seiten die Drucke p und 0 aufrecht erhalten wurden, pro Sekunde durchtretende Menge Wasserstoff durch die Formel

$$(17) \quad m = \text{Konst.} (\sqrt{p} - \sqrt{p_i})$$

wiedergegeben werden konnte. p_i wurde als Schwellenwert bezeichnet, die Durchgangsgeschwindigkeit geht aber nicht genau zu Null bei $p = p_i$, sondern die $m - \sqrt{p}$ -Kurve biegt schon oberhalb $p = p_i$ von der Form (17) ab und geht in anderer Weise zu Null (vgl. die Fig. 2). Die Konzentration an der Druckseite der Metallwand folgt dagegen, soweit wir wissen, der Formel

$$(18) \quad c = \text{Konst.} \sqrt{p}.$$

Da wir im vorigen Abschnitt zu der Auffassung geführt wurden, daß die Wasserstoffatome im Metalle frei beweglich sind, liegt die Annahme nahe, daß der Mangel an Proportionalität zwischen m und c bei kleinen Konzentrationen auf eine Be-



Oben: Durchgang von Wasserstoff durch Nickel.

Unten: Durchgang von Luft durch Kieselguhr.

Fig. 2

grenzung der freien Weglängen im Metalle zurückzuführen ist. Es könnte das Metall wegen Hindernissen gegen die Strömung in der Form von fremden Einschlüssen, Korngrenzen u. a. sich gegen Wasserstoff so verhalten, wie ein

poröser Körper sich gegen Gase verhält. Wir können dreifache experimentelle Stütze dieser Annahme aufweisen.

Erstens ist die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit m von der Wasserstoffkonzentration an der Druckseite dieselbe wie die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit eines Gases durch eine poröse Wand von der Konzentration an der einen Seite, wenn auf die andere ein Vakuum aufrecht erhalten wird. Es wird dies durch die Zusammenstellung in der Fig. 2 von einer Kurve für Wasserstoffdurchgang durch Nickel mit einer Messung des Durchgangs von Luft durch einen in einem Glasrohre befindlichen Kieselguhrpfropfen, die zur Prüfung der Frage ausgeführt wurde, ersichtlich. Die Biegung der Kurven geschieht, wie die kinetische Theorie lehrt in dem Konzentrationsgebiete, wo die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung wie der Abstand der Hindernisse ist. Die zu dem Grenzdruck p_t gehörige Konzentration sollte somit auch in diesem Gebiete fallen.

Zweitens entsprechen nun auch die in der früheren Arbeit für Eisen bei verschiedenen Temperaturen gefundenen p_t -Werte, wie diese Anschauung fordert und wie aus der Tab. 3 hervorgeht, innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler gleicher Konzentrationen. Die Konzentrationen bei Atmosphärendruck sind aus den Messungen für Fe von Sieverts mit Hilfe der geraden Kurve der Fig. 1 (teilweise durch Extrapolation) erhalten worden. Die letzte Kolumne enthält die gut konstanten Konzentrationen beim Druck p_t .

Tabelle 3

$t^{\circ} \text{ C}$	$c \cdot 10^6$ bei 1 Atm.	$\sqrt{p_t}$ Atm. ^{1/2}	$c \cdot 10^6 \cdot \sqrt{p_t}$
298	1,00	0,50	0,50
360	1,82	0,26	0,47
532	6,03	0,084	0,51
610	10,5	0,047	0,49
702	12,6	0,035	0,44

Drittens können wir aus den oben angeführten Messungen an einem entkohlten Eisenrohre wahrscheinlich machen, daß die Hindernisse gegen die freie Bewegung des Wasserstoffs in diesem Materiale einfach die Korngrenzen sind. Wir hatten in der Tab. 3 gefunden, daß die dem Grenzdruck p_t ent-

sprechende Konzentration im Mittel $0,48 \cdot 10^{-6}$ g/ccm (auch mol/ccm) beträgt. Bei dieser Konzentration sollte somit die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung wie der mittlere Abstand der Hindernisse sein. Machen wir nun den nächstliegenden Ansatz, daß zwei Wasserstoffatome dann einander beeinflussen (einen „Stoß“ machen), wenn sie in demselben Atomzwischenraum des Gitters zusammentreffen, können wir den mittleren Wirkungsradius zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ der Gitterkonstante schätzen, die bei Eisen $2,86 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. Aus diesen Zahlen berechnen wir dann in der bekannten Weise der kinetischen Gastheorie eine mittlere freie Weglänge von 0,004—0,001 cm. Dies ist nun gerade die Größenordnung der Abstände der Korngrenzen in dem untersuchten Eisen, wie sie an den Mikrophotographien ausgemessen werden kann.

Zusammenfassend können wir sagen, daß unser Ansatz betreffend die Art der Bewegung des Wasserstoffs in Metallen es möglich gemacht hat sowohl die Form der Gleichung (17) zu verstehen, wie auch die Temperaturabhängigkeit und die Größenordnung der Größe $\sqrt{p_t}$. Der Ansatz wird im nächsten Abschnitt noch weitere Stütze finden.

5. Zusammenhang der Temperaturabhängigkeiten der Durchgangsgeschwindigkeit und der Löslichkeit

Nach der im vorigen Abschnitt schon gut gestützten Ansicht, daß der Durchgang von Wasserstoff durch feinkristallinische Metalle mit dem Durchgang eines Gases durch poröse Körper ähnlich ist, müssen wir erwarten, daß bei hinreichend großen Konzentrationen, wo die Zusammenstöße der Wasserstoffatome miteinander eine wesentliche Rolle spielen, die Durchgangsgeschwindigkeit m mit dem Druckgradient proportional sein soll. Der innere Druck ist nun proportional mit dem Produkt aus Konzentration c und absolute Temperatur T . Ist die Konzentration an der einen Seite der Metallwand c , an der anderen 0, soll deshalb sein

$$(19) \quad m = \text{Konst.} \cdot c \cdot T.$$

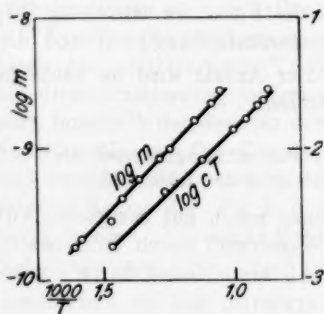
Zur Prüfung dieser Beziehung können wir vier Beispiele heranziehen, wo m und c freilich von verschiedenen Forschern aber doch in solcher Weise gemessen worden sind, daß ihre

Temperaturabhängigkeiten verglichen werden können. Wir machen den Vergleich so, daß wir sowohl $\log m$ als $\log cT$ für Atmosphärendruck gegen $1/T$ auftragen. Nach (19) muß dann gelten

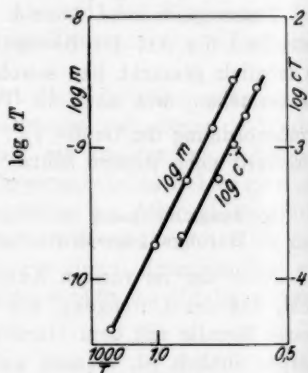
$$(20) \quad \log m = \text{Konst.} + \log cT$$

und die beiden Kurven müssen, falls (19) gültig ist, parallel verlaufen.

Eisen: c ist von Sieverts, m von Borelius und Lindblom gemessen worden. Die Fig. 3 zeigt, daß die Kurven für $\log m$ und $\log cT$ gut parallel laufen. Die Parallelität würde noch besser sein, wenn die untersten Punkte der $\log m$ -Kurve für die Abweichungen vom \sqrt{p} -Gesetz, die sich hier beginnen bemerkbar zu machen, korrigiert wären.



Eisen.
Fig. 3



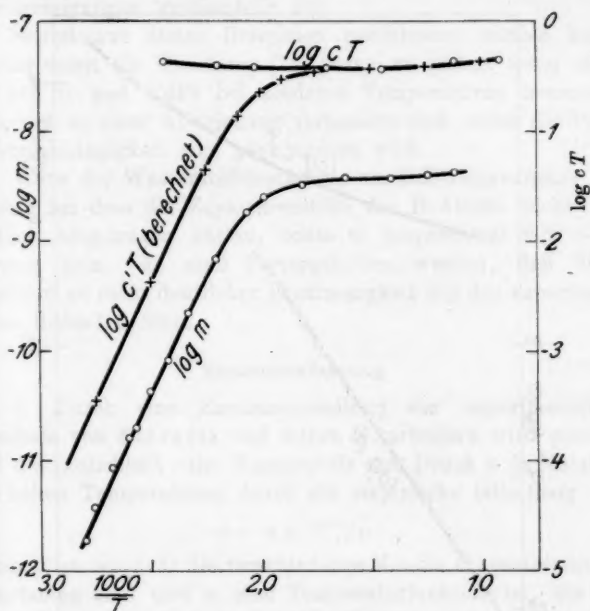
Platin.
Fig. 4

Platin: c ist von Sieverts und Jurisch, m von Richardson, Nicol und Parnell¹⁾ gemessen. Die Unsicherheit in c dürfte wegen der kleinen Löslichkeit verhältnismäßig groß sein. Die beiden Kurven der Fig. 4 sind innerhalb der Grenzen der experimentellen Unsicherheit parallel.

Palladium mit 20 Proz. Pt ist bezüglich m von Borelius und Lindblom untersucht worden. c ist für dieselbe Le-

1) O. W. Richardson, J. Nicol und P. Parnell, Phil. Mag. 8 S. 1. 1904.

gierung nicht direkt gemessen worden, kann aber mit guter Genauigkeit aus den Messungen von Sieverts, Jurisch und Metz an Pd mit 0, 10, 30 und 50 Proz. Pt graphisch ermittelt werden. Die Darstellung in der Fig. 5 zeigt völlige Parallelität von $\log m$ und $\log c T$ bei höheren Temperaturen.



Palladium mit 20 Proz. Pt.

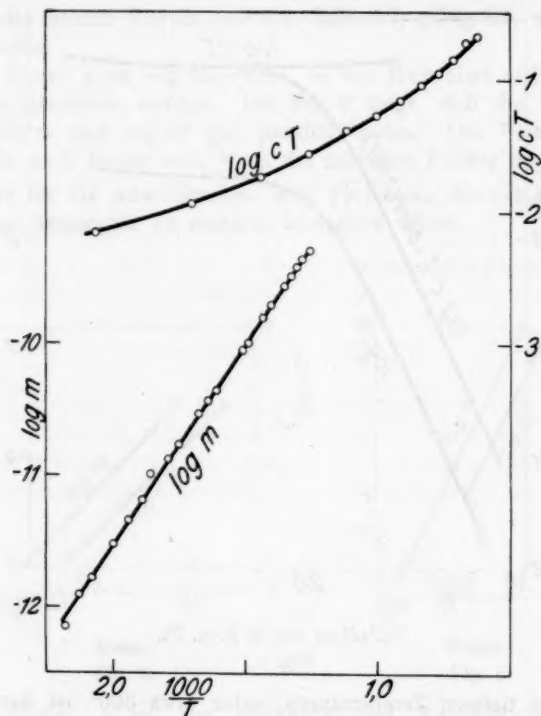
Fig. 5

Bei tieferen Temperaturen unter etwa 300° ist dagegen eine starke systematische Abweichung vorhanden, die eine besondere Ursache haben muß.

Die Form der empirischen $\log m$ -Kurve würde auch bei niederen Temperaturen verständlich werden, wenn wir annehmen, daß die Konzentration c^1 der im Metalle über größere Strecken frei beweglichen H-Atome nur ein Teil der Gesamtkonzentration c ist, und wenn

$$(21) \quad \frac{c^1}{c - c^1} = x \cdot e^{-y/T}$$

(x und y Konstanten) angesetzt wird. Mit $x = 7 \cdot 10^8$ und $y = 10000$ berechnen wir für $\log c^1 T$ die gestrichelte Kurve der Fig. 5, die der $\log m$ -Kurve genau parallel geht. Der Ansatz (21) ist in der Tat theoretisch sehr naheliegend. Er ergibt sich z. B. wenn das H-Atom bei dem Übergang aus einem



Nickel.

Fig. 6

interatomaren Zwischenraum zum anderen eine Schwelle höherer potentieller Energie übersteigen muß. Eine Besprechung der möglichen molekularstatistischen Modelle würde aber zu weit führen, da wir sie noch in keiner anderen Weise prüfen können.

Nickel. Fig. 6 zeigt, daß die $\log cT$ -Kurve nach Sieverts und die $\log m$ -Kurve nach Borelius und Lindblom nicht

parallel gehen. Die Vermutung liegt am nächsten, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie bei PdPt bei den tieferen Temperaturen sind. Daß die Verschiedenheit der Nickelsorten so großen Einfluß haben sollte, ist wohl ausgeschlossen. Das von Lindblom und mir untersuchte Reinnickel hatte nur 0,5 Proz. Verunreinigungen (größtenteils Fe).

Soweit aus diesen Beispielen geschlossen werden kann, scheint somit die Gleichung (19) genau zu gelten, wenn nicht wie bei Ni und PdPt bei niederen Temperaturen besondere Ursachen zu einer Abweichung vorhanden sind, wobei die Temperaturabhängigkeit eine ganz andere wird.

Wäre der Wasserstoffdurchgang ein Diffusionsvorgang gewesen, bei dem die Zusammenstöße der H-Atome nicht wesentlich beigetragen hätten, sollte m proportional mit $c \cdot T^{1/2}$ gewesen sein. Es muß hervorgehoben werden, daß diese Funktion zu recht deutlicher Unstimmigkeit mit den experimentellen Befunden führt.

Zusammenfassung

1. Durch eine Zusammenstellung der experimentellen Resultate von Sieverts und seinen Mitarbeitern wird gezeigt, daß die Löslichkeit c des Wasserstoffs vom Druck p in Metallen bei hohen Temperaturen durch die empirische Gleichung

$$c = \alpha e^{-\beta/T} \sqrt{p}$$

gegeben ist, wo β für die verschiedenen Metalle charakteristische Konstanten sind und α eine Temperaturfunktion ist, die bei hohen Temperaturen bei allen Metallen ziemlich gleich ist.

2. Es wird eine Berechnung von c durchgeführt, die die obige Gleichung erklärt.

3. Die Theorie wird besonders auch dadurch gestützt, daß durch Vergleich mit der Erfahrung der Bruchteil des Metallvolumens, der den gelösten Wasserstoffatomen zur Verfügung steht, von der Größenordnung 1, aber kleiner als 1 herauskommt.

4. Borelius und Lindblom hatten gefunden, daß die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit m von Wasserstoff durch eine Metallwand, an dessen Seiten die Drucke p und 0 herrschten, bei konstanter Temperatur durch

$$m = \text{Konst.} (\sqrt{p} - \sqrt{p_0}),$$

wo $\sqrt{p_i}$ eine Temperaturfunktion ist, gegeben war. Die Annahme, daß der Durchgang des Wasserstoffs mit der Strömung von Gasen durch poröse Stoffe vergleichbar ist, und daß die Korngrenzen die Rolle der Hindernisse spielen, erklärt die allgemeine Form dieser Beziehung sowie die Größenordnung von $\sqrt{p_i}$ und seine bei Eisen gemessene Temperaturabhängigkeit.

5. Dieselbe Annahme gibt die Beziehung

$$m = \text{Konst} \cdot c \cdot T,$$

die für Fe und Pt, und für PdPt bei höheren Temperaturen erfüllt ist. Eine Abweichung davon bei PdPt bei tieferen Temperaturen und bei Ni kann durch den Ansatz quantitativ erklärt werden, daß hier nur ein Teil der gelösten H-Atome frei beweglich ist.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1927.

(Eingegangen 23. März 1927)

6. *Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken;* *von Hans Schiller*

(Nach Versuchen in Gemeinschaft mit N. Albrecht und F. Quittner)

Einleitung

Die Untersuchung der Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken, über die ich in einigen früheren Arbeiten berichtete¹⁾, hatte mich zu der Ansicht geführt, daß dieselben Ionen, welche die Leitung bei niederen Feldstärken bewirken, auch für den Stromdurchgang bei hohen Feldstärken direkt oder indirekt verantwortlich seien. Da aber die Leitfähigkeit mit der Feldstärke erheblich ansteigt, so ist es überdies notwendig, mit wachsender Feldstärke eine Abänderung des Mechanismus der Ionenleitung anzunehmen. Sollte sich eine rein elektrolytische Leitung auch bei hohen Feldstärken herausstellen, dann könnte man vermuten, daß die Ionenbeweglichkeit bei hohen Feldstärken stark vergrößert ist. Andererseits wäre aber auch die Möglichkeit einer konstanten Ionenbeweglichkeit, dafür aber einer Vermehrung der Zahl der gleichzeitig wanderungsfähigen Ionen bei hohen Feldstärken gegeben. Wenn es sich aber erweisen sollte, daß die Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken elektronischen Charakter annimmt, wie man es nach den Vermutungen anderer Autoren²⁾ zu erwarten hätte, dann wäre nach einem Vorgang zu suchen, der die Proportionalität der Zahl der Ladungsträger bei hohen Feldstärken mit der Zahl der bei niederen Feldstärken vorhandenen freien Ionen verständlich machen könnte.³⁾

1) Vgl. insbesondere: Ann. d. Phys. 81. S. 32. 1926; daselbst auch weitere Literaturangaben.

2) H. H. Poole, Phil. Mag. 32. S. 112. 1916; Nature 107. S. 584. 1921; A. Güntherschulze, Physik. Ztschr. 24. S. 212. 1923.

3) Auf einen früher von mir vorgeschlagenen Erklärungsversuch, der die Leitfähigkeitserhöhung mit der Ausbildung von Gegenspannungen in Zusammenhang brachte, sei hier nur kurz verwiesen. Ich habe diese

Ein einwandfreier Nachweis von Ionenleitung kann nur durch Bestätigung des Faradayschen Gesetzes geführt werden. Eine solche konnte von den bei den vorhergehenden Untersuchungen verwendeten Dielektriken mit Erfolg nur an Glas versucht werden, weil sich bei diesem allein durch geeignete Formgebung die Stromstärke so steigern läßt, daß eine meßbare Massenabscheidung erwartet werden kann. Denn der Leitfähigkeitserhöhung durch Temperatursteigerung ist bald eine Grenze gesetzt, da damit auch die Feldstärke, die längere Zeit hindurch an ein Dielektrikum angelegt werden kann, sehr rasch abnimmt.

Die bisherigen Untersuchungen der Leitung bei hohen Feldstärken erstreckten sich auf amorphe Gläser, ferner auf Glimmer und Gips, Substanzen also, die zwar sicher kristallinisch, aber doch von sehr komplizierten chemischen Aufbau sind. Außerdem wurden von H. Gabler¹⁾ auch organische Dielektrika untersucht; dieser fand aber nur an Idonit reproduzierbare Ergebnisse. Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ließ sich durch eine Beziehung von der Form: $I = A \cdot e^{aU}$ wiedergeben. (I Strom, U Spannung.) Nach den Versuchen von Poole und von mir gilt hingegen eine analoge Beziehung für den Zusammenhang von *Leitfähigkeit* und Spannung. Offenbar kann der Ansatz von Gabler für niedere Spannungen nicht gelten, da danach der Widerstand verschwinden würde. Für höhere Feldstärken geht er aber in die Poolesche Beziehung über.

Es war daher von Interesse, auch einfacher gebaute Kristalle zu untersuchen, deren Verhalten bei niederen Feldstärken schon eingehend studiert ist. Deshalb wurden Messungen vorläufig an Kalkspat und Quarz begonnen. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen soll hier kurz berichtet werden.

Vorstellung a. a. O. S. 84 für nicht ausreichend erachtet. Sie wurde aber neuerdings von K. Sinjelnikoff und A. Walther, Ztschr. f. Phys. 40. S. 786. 1927, allerdings ohne mich zu erwähnen, wieder aufgegriffen. Auf die Unzulänglichkeit ihrer Argumentation habe ich Ztschr. f. Phys. 42. S. 246. 1927 hingewiesen.

1) H. Gabler, Arch. f. Elektrotechnik 14. S. 406. 1925.

Experimenteller Teil¹⁾

1. Überprüfung des Faradayschen Gesetzes an Glas bei hohen Feldstärken (Versuche gemeinsam mit F. Quittner)

Zur Untersuchung gelangten Glasrohre aus gewöhnlichem Geräteglas und aus dem Schottischen Röhrenglas 1447 III, von etwa 5 mm lichter Weite, die an einem Ende zu einer dünnwandigen Glaskugel aufgeblasen waren. Das Glas 1447 III ist seiner Zusammensetzung nach mit dem von mir früher in Plattenform untersuchten optischen Glas 18859 identisch.²⁾ Von jedem Kölbchen wurde zuerst eine Widerstands-Spannungscharakteristik aufgenommen. Als Stromzuführung dienten außen und innen wässrige Elektrolytlösungen. Die Spannung wurde durch ein Elektrometer nach Günther und Tegetmeyer, der Strom durch ein Zeigergalvanometer von Keiser und Schmidt gemessen. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung läßt sich näherungsweise durch die Beziehung:

$$\log R = \alpha - \beta \cdot E$$

darstellen.

Hierin bedeutet \log den Briggschen Logarithmus, R den Widerstand, E die Spannung, gemessen in 10^6 Volt; α und β sind Konstanten. Für den Zusammenhang zwischen *spezifischem* Widerstand ϱ und Feldstärke hat sich nun für verschiedene Glassorten die Beziehung:

$$\log \varrho = A - B X$$

als gut erfüllt erwiesen. Die Konstante B ergibt sich, wenn man die Feldstärke X in 10^6 Volt/cm mißt, näherungsweise zu 1. Nimmt man B als von der Dicke unabhängig an — tatsächlich trifft dies nicht ganz zu —, dann gilt wegen $R = \varrho \cdot d/f$ und $E = Xd$ (d Dicke, f Größe der elektrolysierten Fläche), $d = B/\beta$ cm oder angenähert auch $d = 1/\beta$ cm.

1) Bezüglich näherer Details der Versuchsanordnung und -durchführung sei auf die ausführlichen Darstellungen in den Wiener Dissertationen von N. Albrecht und F. Quittner, letztere auch im Auszug veröffentlicht in: Wiener Berichte 136. 1927 verwiesen.

2) Diese Angabe verdanke ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Hrn. Dr. E. Berger, der uns auch die nötigen Glasrohre in liebenswürdiger Weise überließ.

Man erhält so einen Anhaltspunkt für die Dicke der hauptsächlich am Stromdurchgang beteiligten Glasschicht und für den Betrag der wirksamen mittleren Feldstärke.

Für die eigentlichen Elektrolyseversuche und die Frage nach der Natur der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken, ist eine genaue Kenntnis der Feldstärke nicht nötig. Wir haben im allgemeinen mit Spannungen gearbeitet, bei denen die Leitfähigkeit auf den 5–10fachen Betrag erhöht war. (Nach der oben auseinandergesetzten Näherung würden danach die Feldstärken zwischen 0,6 und $1 \cdot 10^6$ Volt/cm liegen.) Doch wurden auch Versuche mit höheren und niederen Spannungen durchgeführt.

Die Versuchsanordnung zur Ausführung der Elektrolyse ist durch Fig. 1 dargestellt. Die Versuchskölbchen waren

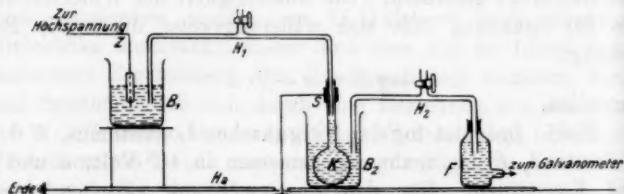


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Glaselektrolyse

dabei in der Regel mit 10^{-2} n Na_2SO_4 gefüllt.¹⁾ Passiert der Strom in der Richtung von außen nach innen die Kölbchenwand, dann wandern bei elektrolytischer Leitung Alkalionen äquivalent dem hindurchgehenden Strom aus dem Glase in die wässrige Lösung ein und diese bleibt daher neutral. Im Falle von elektronischer Leitung wird hingegen die Lösung entsprechend der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge sauer, da dann die ans Glas getriebenen SO_4 -Ionen Säure nachbilden. Bei gemischter Leitung wird der Kölbcheninhalt zwar sauer, aber in geringerem Ausmaß als es bei rein metallischer Leitung erfolgen würde. Durch die Heberzuführung H_1 ist eine Störung durch Vorgänge an der anderen Elektrode ausgeschlossen.

1) Andere Versuchsanordnungen bei F. Quittner, a. a. O.

Die gesamte hindurchgegangene Elektrizitätsmenge wurde durch ein Coulombmeter F gemessen, das aus einem Fläschchen besteht, in welches seitlich ein kurzer Platindraht eingeschmolzen ist. Aus der Zunahme der Säureionenkonzentration im Verlaufe eines Versuches ergibt sich das interessierende Stromäquivalent.

Die Kölbchen wurden im allgemeinen bei einer Stromstärke von $6 \cdot 10^{-5}$ A 2 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Die gesamte Elektrizitätsmenge war daher $4,4 \cdot 10^{-1}$ Coulomb, entsprechend $4,6 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalenten eines einwertigen Iones.¹⁾ Die Versuchstemperatur betrug bei dem gewöhnlichen Geräteglas 20°, bei Glas 1447 III 52° C.

Die Bestimmung der Zunahme des Säuregehaltes erfolgte durch Titration mit 10^{-3} n-Ba(OH)₂ und Jod-Eosin als Indikator nach den Angaben von Mylius und Förster.²⁾ Diese hochempfindliche Methode hat unter anderem den großen Vorzug, daß das Titrationsergebnis nicht durch Aufnahme von Kohlensäure gefälscht wird; sie ergibt stets den gesamten Alkaligehalt der Lösung. Die Meßgenauigkeit der Titration kann mit ± 5 Proz. angegeben werden.

Es ergab sich aus 23 Versuchen mit gewöhnlichem Geräteglas ein Anteil der elektrolytischen Leitung von im Mittel 97 Proz., aus 9 Versuchen mit dem Schottischen Glas 1447 III ein solcher von im Mittel 99 Proz. Man kann danach wohl mit ausreichender Sicherheit behaupten, daß die Leitung im Glase bei niederen Temperaturen auch bei hohen Feldstärken rein elektrolytisch ist.³⁾

Betreffs der Untersuchung der Einwanderung von Ionen aus wässriger Lösung ins Glas sei auf die angeführte Arbeit von F. Quittner verwiesen.

1) Dies würde 10^{-4} g Na oder 50 mm³ Wasserstoffgas bei Atmosphärendruck entsprechen.

2) Berl. Ber. 24. S. 1482. 1891.

3) Drei Kölbchen aus gewöhnlichem Geräteglas, die sämtlich aus demselben Rohr gefertigt waren, zeigten erhebliche Abweichungen, und zwar bei niederen Feldstärken größere als bei hohen. Sie ergaben bei einer Reihe von Versuchen im Mittel nur 69 Proz. elektrolytische Leitung. Es handelt sich hierbei wohl um aus unbekannten Ursachen verändertes Glas.

2. Elektrizitätsleitung in Glas bei sehr hohen Feldstärken¹⁾

Die Untersuchung von Dielektriken in Form von dünnen planparallelen Platten ist zwar zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit und mittlerer Feldstärke die geeignetste, sie hat aber den Nachteil, daß infolge des störenden Einflusses der Randwirkung die Durchschlagsfestigkeit ganz wesentlich kleiner erscheint, als es der wahren dielektrischen Festigkeit des Materials entspricht. So wurden von H. Rochow²⁾ im Laboratorium von W. O. Schumann an Glaslinsen Durchschlagsfestigkeiten gemessen, die ein Vielfaches der bisher nach Messungen an Platten angegebenen Werte betragen.

Bei meinen Untersuchungen an Glasplättchen konnte ich die Feldstärke nicht höher als bis höchstens $6 \cdot 10^5$ Volt/cm steigern, ohne daß ein Durchschlag eintrat. Die Verwendung von Glaskölbchen gibt aber ein einfaches Mittel zur Hand, die störende Randwirkung zumindest zu einem großen Teil auszuschließen. Allerdings bedeutet dies gleichzeitig einen Verzicht auf die genaue Kenntnis der Dimensionen und der angewandten Feldstärken. Aus der Aufnahme einer Widerstands-Spannungscharakteristik kann man sich aber, wie bereits ausgeführt, immerhin näherungsweise Kenntnis von diesen Größen verschaffen.

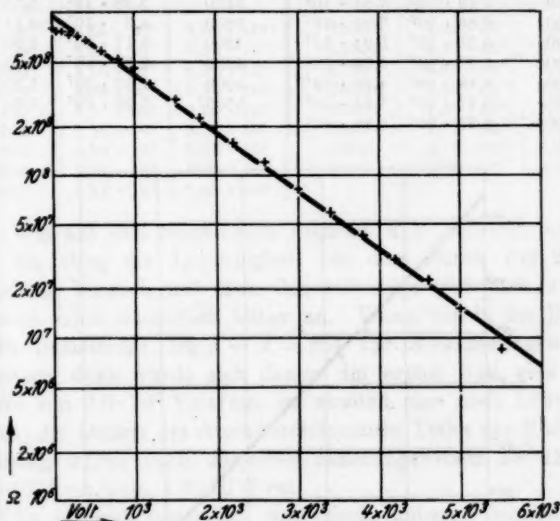
Die Stromspannungsmessung erfolgte an der Gleichstrom-Hochspannungsanordnung, wie sie a. a. O. S. 37 ff. von mir beschrieben ist. Die Versuchskölbchen wurden mit einer verdünnten Elektrolytlösung gefüllt und in ein Becherglas, in dem sich gleichfalls eine verdünnte Lösung befand, eingehängt. Um die Temperatur variieren zu können, wurde das Becherglas in ein Ölbad hineingestellt, das durch einen Gasbrenner geheizt werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermometer, welches in das Innere des Kölbchens hineinragte. Für den Ausschluß von Kriechströmen war in der üblichen Weise durch einen Schutzring gesorgt.

Es wurden Messungen sowohl mit Kölbchen aus gewöhnlichem Gerätéglass als auch mit solchen aus dem Glase 1447 III

1) Diese und die folgenden Versuche mit Kristallen wurden gemeinsam mit N. Albrecht durchgeführt.

2) Arch. f. Elektrotechnik 14. S. 361. 1925.

ausgeführt. Hier sollen der Kürze halber nur die letzteren besprochen werden. Um einen vorzeitigen Durchschlag infolge elektrolytischer Zerstörung zu vermeiden, wurde bei jedem einzelnen Meßpunkt die Spannung nur etwa eine Minute angelegt. Das Versuchsergebnis an zwei Kölbchen, bei denen die Spannung bis zum Durchschlag gesteigert wurde, ist durch die Figg. 2 und 3 und die dazugehörigen Tabellen 1 und 2



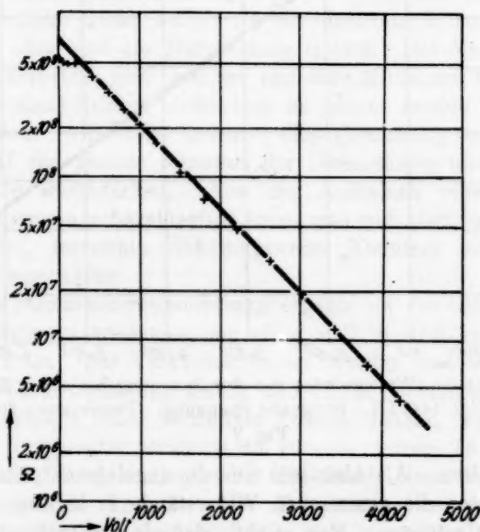
Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kölbchen aus Glas 1447 III. Steigende Spannung. Temperatur: 20°.

Fig. 2

wiedergegeben. Als Abszissen sind die angelegten Spannungen, als Ordinaten die gemessenen Widerstände in logarithmischer Teilung aufgetragen. Man sieht, daß in weitgehender Annäherung eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung vorhanden ist. Nur bei den niedersten Spannungen nimmt der Widerstand langsamer als nach einer Exponentialfunktion ab. Dies stimmt mit den Ergebnissen, die an Glasplättchen insbesondere bei steigender Spannung häufig gefunden wurden, überein. Bei den Kölbchen kommt aber noch hinzu, daß bei niederen Spannungen auch die

Tabelle 1 zu Fig. 2

Spannung Volt	Widerstand		Spannung Volt	Widerstand	
	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet
10	$7,85 \cdot 10^8$	$9,61 \cdot 10^8$	1800	$2,28 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^8$
50	$7,78 \cdot 10^8$	$9,58 \cdot 10^8$	2200	$1,57 \cdot 10^8$	$1,58 \cdot 10^8$
100	$7,86 \cdot 10^8$	$9,08 \cdot 10^8$	2600	$1,23 \cdot 10^8$	$1,17 \cdot 10^8$
200	$7,5 \cdot 10^8$	$8,28 \cdot 10^8$	3000	$8,43 \cdot 10^7$	$8,13 \cdot 10^7$
300	$7,29 \cdot 10^8$	$7,81 \cdot 10^8$	3400	$5,98 \cdot 10^7$	$5,78 \cdot 10^7$
400	$6,86 \cdot 10^8$	$7,01 \cdot 10^8$	3800	$4,3 \cdot 10^7$	$4,17 \cdot 10^7$
600	$6,06 \cdot 10^8$	$5,94 \cdot 10^8$	4200	$3,17 \cdot 10^7$	$2,98 \cdot 10^7$
800	$5,23 \cdot 10^8$	$5,03 \cdot 10^8$	4600	$2,3 \cdot 10^7$	$2,14 \cdot 10^7$
1000	$4,48 \cdot 10^8$	$4,26 \cdot 10^8$	5000	$1,53 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^7$
1200	$3,77 \cdot 10^8$	$3,61 \cdot 10^8$	5500	$7,96 \cdot 10^6$	$1,03 \cdot 10^7$
1500	$2,99 \cdot 10^8$	$2,88 \cdot 10^8$			



Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kölbechen aus Glas 1447 III. Steigende Spannung. Temperatur: 20°.

Fig. 3

Leitung durch die relativ dickeren Teile der Kölbechenwandung eine Rolle spielt, deren Einfluß mit wachsender Feldstärke immer mehr zurücktritt. Aus der Tatsache, daß sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung so weit-

gehend durch eine Exponentialfunktion darstellen läßt, kann man zurückschließen, daß die Dicke der hauptsächlich am Stromdurchgang beteiligten Partien des Kölbchens ziemlich gleichmäßig ist.

Tabelle 2 zu Fig. 3

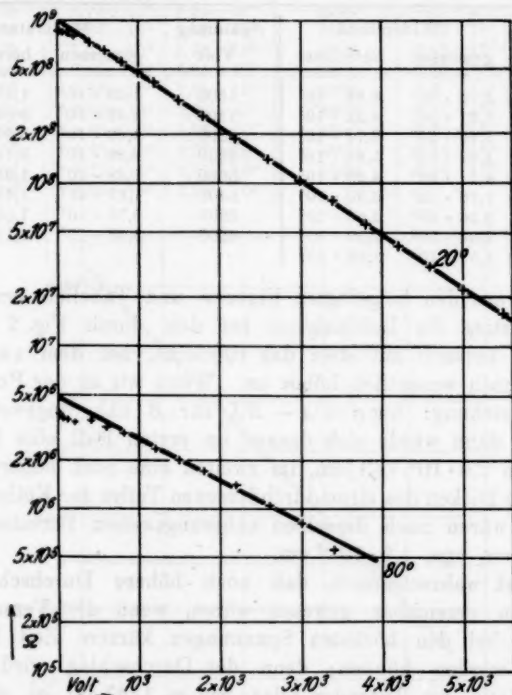
Spannung			Spannung		
Volt	Widerstand		Volt	Widerstand	
	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet
10	$5,25 \cdot 10^8$	$6,84 \cdot 10^8$	1500	$1,08 \cdot 10^8$	$1,15 \cdot 10^8$
50	$5,21 \cdot 10^8$	$6,52 \cdot 10^8$	1800	$7,46 \cdot 10^7$	$8,04 \cdot 10^7$
100	$5,16 \cdot 10^8$	$6,14 \cdot 10^8$	2200	$4,68 \cdot 10^7$	$5,07 \cdot 10^7$
200	$4,92 \cdot 10^8$	$5,44 \cdot 10^8$	2600	$2,98 \cdot 10^7$	$3,11 \cdot 10^7$
400	$4,1 \cdot 10^8$	$4,29 \cdot 10^8$	3000	$1,88 \cdot 10^7$	$1,91 \cdot 10^7$
600	$3,26 \cdot 10^8$	$3,30 \cdot 10^8$	3400	$1,17 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^7$
800	$2,56 \cdot 10^8$	$2,66 \cdot 10^8$	3800	$6,76 \cdot 10^7$	$7,08 \cdot 10^6$
1000	$2,04 \cdot 10^8$	$2,09 \cdot 10^8$	4200	$4,08 \cdot 10^7$	$4,17 \cdot 10^6$
1200	$1,57 \cdot 10^8$	$1,65 \cdot 10^8$			

Wie aus den beigegeführten Figuren und Tabellen ersichtlich ist, stieg die Leitfähigkeit bei dem durch Fig. 2 dargestellten Versuch auf etwa das 100fache, bei dem zweiten Versuch noch wesentlich höher an. Wenn wir in der Poole'schen Beziehung: $\log \rho = A - BX$ für B näherungsweise 1 einsetzen, dann würde sich daraus im ersten Fall eine Feldstärke von $2,0 \cdot 10^6$ Volt/cm, im zweiten eine noch höhere ergeben; die Dicken des stromdurchflossenen Teiles der Kölbchenwandung wären nach derselben näherungsweise Berechnung: $2,8 \cdot 10^{-3}$ cm bzw. $1,9 \cdot 10^{-3}$ cm.

Es ist wahrscheinlich, daß noch höhere Durchschlagsfeldstärken erreichbar gewesen wären, wenn die Versuchsspannung bei den höchsten Spannungen kürzere Zeit hätte angelegt werden können; denn der Durchschlag wird bei einem relativ gut leitenden Glas, wie es 1447 III ist, durch die elektrolytische Zerstörung befördert. Wegen der Trägheit der Strom- und Spannungsmeßinstrumente mußte aber die Spannung bei jedem Meßpunkt immerhin etwa eine Minute angelegt werden.

Vergleicht man die an Glas erhaltenen Kurven mit den früher an Glimmer gefundenen, bei dem wegen seiner hohen Durchschlagsfestigkeit auch in Plättchenform Feldstärken bis zu $3 \cdot 10^6$ Volt/cm angelegt werden konnten, so erkennt man, daß bei Glas keine Krümmung der Widerstands-Feldstärke-

kurven bei höheren Feldstärken eintritt, wie sie bei Glimmer zu beobachten ist. Die Poolesche Beziehung erweist sich bei sehr hohen Feldstärken für Glas besser erfüllt als für Glimmer. Nur bei den niedersten Feldstärken ergeben sich häufig Abweichungen.



Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung bei einem Kőlbchen aus Glas 1447 III bei 20° und 80° C. Steigende Spannung.

Fig. 4

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Spannung wurde an Kőlbchen aus dem Glase 1447 III auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich, daß bei der höheren Temperatur der Widerstand langsamer mit der Spannung abnimmt, also die Konstante B in der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$ kleiner ist. Da, wie früher gezeigt wurde,

die Beziehung von Rasch und Hinrichsen für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes: $\log \rho = A/T + B'$ auch bei hohen Feldstärken erfüllt ist, so könnte man versucht sein, die Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke in der Formel:

$$\log \rho = \frac{a - bX}{T} + b'$$

zu vereinigen. Diese Beziehung gibt zwar qualitativ die Verhältnisse bei Glas richtig wieder, quantitativ ist sie aber unzulänglich; so geht aus Versuchen, die bereits H. H. Poole anstellte, und auch aus den vorliegenden Versuchen hervor, daß die Konstante B in der Gleichung: $\log \rho = A - BX$ rascher als verkehrt proportional mit der absoluten Temperatur abnimmt. Für Glimmer hingegen ist nach Versuchen von Poole¹⁾ B überhaupt von der Temperatur unabhängig. Hier gilt auch nach gleichfalls von Poole ausgeführten Versuchen ein anderes Gesetz für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes als bei Glas.

Fig. 4 und die folgende Tabelle 3 zeigt das Verhalten

Tabelle 3 zu Fig. 4

Spannung Volt	Widerstand bei 20°		Widerstand bei 80°	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
20	$8,89 \cdot 10^8$	$9,85 \cdot 10^8$	$3,89 \cdot 10^6$	$4,73 \cdot 10^6$
50	$8,38 \cdot 10^8$	$9,63 \cdot 10^8$	$3,68 \cdot 10^6$	$4,65 \cdot 10^6$
100	$8,35 \cdot 10^8$	$9,27 \cdot 10^8$	$3,60 \cdot 10^6$	$4,51 \cdot 10^6$
200	$7,95 \cdot 10^8$	$8,61 \cdot 10^8$	$3,43 \cdot 10^6$	$4,25 \cdot 10^6$
400	$7,4 \cdot 10^8$	$7,26 \cdot 10^8$	$3,33 \cdot 10^6$	$3,81 \cdot 10^6$
600	$6,6 \cdot 10^8$	$6,35 \cdot 10^8$	$3,30 \cdot 10^6$	$3,39 \cdot 10^6$
800	$5,67 \cdot 10^8$	$5,43 \cdot 10^8$	$2,96 \cdot 10^6$	$3,01 \cdot 10^6$
1000	$4,65 \cdot 10^7$	$4,68 \cdot 10^8$	$2,55 \cdot 10^6$	$2,67 \cdot 10^6$
1200	$4,22 \cdot 10^7$	$4,03 \cdot 10^8$	$2,35 \cdot 10^6$	$2,37 \cdot 10^6$
1500	$3,29 \cdot 10^8$	$3,28 \cdot 10^8$	$2,02 \cdot 10^6$	$1,98 \cdot 10^6$
1800	$2,6 \cdot 10^8$	$2,55 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,65 \cdot 10^6$
2200	$1,89 \cdot 10^8$	$1,87 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,30 \cdot 10^6$
2600	$1,42 \cdot 10^8$	$1,38 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^6$
3000	$1,07 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^5$	$7,87 \cdot 10^5$
3400	$8,01 \cdot 10^7$	$7,59 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^5$	$6,37 \cdot 10^5$
3800	$5,66 \cdot 10^7$	$5,60 \cdot 10^7$		
4000	$4,18 \cdot 10^7$	$4,18 \cdot 10^7$		
4600	$3,18 \cdot 10^7$	$3,03 \cdot 10^7$		
5000	$2,18 \cdot 10^7$	$2,27 \cdot 10^7$		
5500	$1,59 \cdot 10^7$	$1,55 \cdot 10^7$		

1) Phil. Mag. 42. S. 488. 1921.

eines Kölbchens bei zwei verschiedenen Temperaturen, in der Tabelle 4 ist das Verhältnis der Konstanten B bei ver-

Tabelle 4

$B_{T_1}:B_{T_2}$	$T_2:T_1$
1,27	1,2
1,54	1,29
1,33	1,28
1,39	1,28
1,51	1,29

schiedenen Temperaturen im Vergleich zu dem Verhältnis der absoluten Temperaturen für einige Versuche zusammengestellt.

3. Versuche mit Kalkspat und Quarz

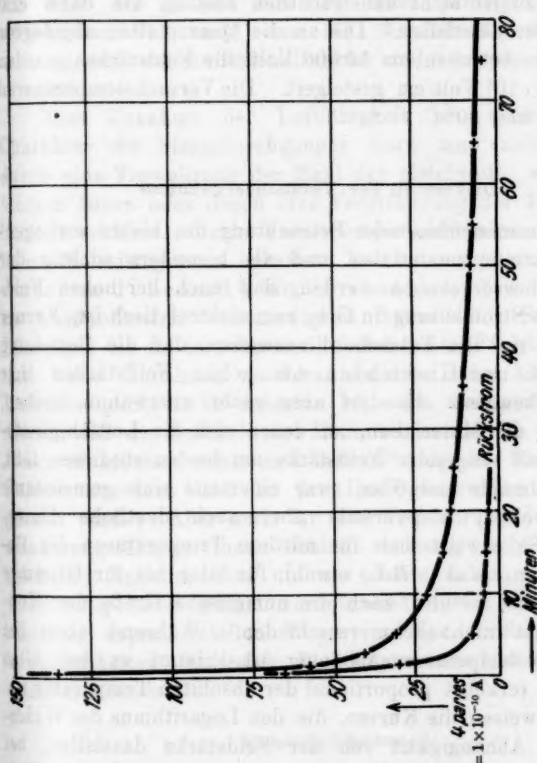
Auf diese Untersuchungen soll hier nur ganz kurz eingegangen werden, weil die Experimente vorläufig noch nicht ausreichen, um ein einheitliches Bild geben zu können. So viel kann aber bereits jetzt mit Sicherheit behauptet werden, daß das Verhalten dieser Kristalle grundsätzlich von dem der früher untersuchten Dielektrika verschieden ist. Zur Untersuchung gelangten planparallele Platten, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter *senkrecht* zur optischen Achse geschnitten waren. Die Dicke betrug 0,2 bzw. 0,3 mm. Die Elektroden und der Schutzring wurden durch chemische Versilberung hergestellt. Der Versuchsapparat, in dem die Platten der Hochspannung ausgesetzt wurden, ist a. a. O., S. 36 beschrieben.

Während der Leitungsstrom durch Glas und Glimmer bei einigermaßen höheren Feldstärken weniger als eine Minute¹⁾ nach Anlegen der Spannung stationär geworden ist, sinkt der Strom, der den Kalkspat durchfließt, auch bei Spannungen von 10 000 Volt und Feldstärken von über 500 000 Volt/cm im Verlaufe von einigen Stunden auf wenige Prozente seines Anfangswertes herab. Die Dauerströme, die erreicht werden konnten, sind so klein, daß sie innerhalb der Fehlermöglichkeiten der Versuchsanordnung liegen, die wegen der hohen

1) Nach kürzerer Zeit konnte wegen der Trägheit der Einstellung des Drehspulengalvanometers nicht gut beobachtet werden.

Temperatur — es wurde bei 90°C gemessen — vergrößert sind. Nach Abschalten der äußeren Spannung fließt dann längere Zeit hindurch ein Rückstrom.

Für eine 0,21 mm dicke Kalkspatplatte zeigt Fig. 5 den Ladestrom und den Rückstrom in Abhängigkeit von der Zeit.



Ladestrom und Rückstrom durch eine Kalkspatplatte. Dicke: 0,21 mm, \perp zur optischen Achse geschnitten, in Abhängigkeit von der Zeit. Äußere Spannung 6000 Volt, Temperatur: 90°C .

Fig. 5

Die äußere angelegte Spannung betrug 6000 Volt. Das Ergebnis dieser Versuche stimmt mit dem bei niederen Spannungen und Feldstärken von A. Joffé¹⁾ gefundenen überein und ist auch wahrscheinlich in gleicher Weise wie bei Joffé durch Ausbildung einer kathodischen Raumladung zu erklären.

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923.

Das Verhalten des Quarzes ist von dem des Kalkspats insofern verschieden, als das Absinken des Stromes mit der Zeit langsamer vor sich geht und ein stationärer Endwert überhaupt nicht erreicht werden konnte. Bei einigen Versuchen zeigte sich überdies die Erscheinung, daß der Strom bei konstanter Spannung zuerst nicht unbeträchtlich anstieg, um dann erst stetig wieder abzufallen. Die an die Quarzplatten angelegten Spannungen betrugen bis 10 000 Volt, die Feldstärken wurden bis über $3 \cdot 10^6$ Volt/cm gesteigert. Die Versuchstemperaturen waren 30° und 80° C.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei zusammenfassender Betrachtung des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterialies muß als besonders wichtig der Nachweis hervorgehoben werden, daß auch bei hohen Feldstärken die Stromleitung in Glas rein elektrolytisch ist. Ferner wäre auch auf die Tatsache hinzuweisen, daß die Beziehung von Rasch und Hinrichsen bei hohen Feldstärken ihre Gültigkeit bewahrt. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß gerade die Materialien, an denen sich die Leitfähigkeitszunahme mit steigender Feldstärke am besten studieren läßt, nämlich Glimmer und Glas, zwar einerseits viele gemeinsame Züge aufweisen, andererseits aber auch deutliche Unterschiede. So erweist sich für mittlere Temperaturen die Beziehung: $\log \rho = A - BX$ sowohl für Glas als für Glimmer näherungsweise erfüllt, auch die numerische Größe der Konstante B ist nicht sehr verschieden. Während aber bei Glimmer B temperaturunabhängig ist, nimmt es bei Glas stärker als verkehrt proportional der absoluten Temperatur ab. Außerdem weisen die Kurven, die den Logarithmus des Widerstandes in Abhängigkeit von der Feldstärke darstellen, bei Glimmer eine deutliche Krümmung auf, während bei Glas die einfache Poolesche Beziehung auch für sehr hohe Feldstärken erfüllt bleibt. Man wird diese Unterschiede wohl nicht für ausreichend erachten, um die am Glase direkt nachgewiesene elektrolytische Leitung nicht auch für Glimmer zumindest als sehr wahrscheinlich anzusehen. Doch erschweren natürlich die angeführten Umstände eine einheitliche Auf-

fassung. Hierzu kommt noch, daß eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke bisher nur an Glimmer, Glas, Gips und einigen organischen Dielektriken, also durchwegs sehr kompliziert aufgebauten Substanzen festgestellt werden konnte, daß dies aber an Kalkspat und Quarz nicht möglich war. Ob es sich hier um einen prinzipiellen Unterschied handelt, kann nur die Ausdehnung der Untersuchung auf weitere kristallinische und amorphe Dielektrika lehren.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit bei elektrolytischem Charakter des Stromdurchganges kann man sich entweder durch eine Vermehrung der Zahl der gleichzeitig wanderungsfähigen Ionen oder durch eine Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit erklären. Beide Vorstellungen sind aber mit erheblichen Schwierigkeiten behaftet. Das Ionenwanderungsproblem wurde von P. Lenard¹⁾ mit in absehbarer Zeit wohl kaum zu übertreffender Vollständigkeit behandelt. Seinen Ausführungen ist zu entnehmen, daß bei hohen Feldstärken nicht nur keine Zunahme, sondern vielmehr eine Abnahme der Ionenbeweglichkeit zu erwarten ist, wenn man nicht etwa annimmt, daß die Moleküle des Mediums, in das die wandernden Ionen eingebettet sind, sich kettenförmig in Richtung des Feldes anordnen und so der Durchgangswiderstand herabgesetzt wird.²⁾ Aber auch für eine Vermehrung der Zahl der wanderungsfähigen Ionen fehlen vorläufig wohl noch hinreichende Anhaltspunkte und es scheint daher angezeigt, die Erörterung dieser Fragen zurückzustellen, bis man sich auf direktem experimentellen Wege von der Größe der Ionenbeweglichkeiten in festen Elektrolyten wird Kenntnis verschaffen können.

Zusammenfassung

1. Die Natur der Leitfähigkeit von Glas wird bei hohen Feldstärken untersucht. Die Leitung erweist sich als rein elektrolytisch.

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 3. S. 298. 1900; 40. S. 393. 1913; 60. S. 329. 1919; 61. S. 665. 1920.

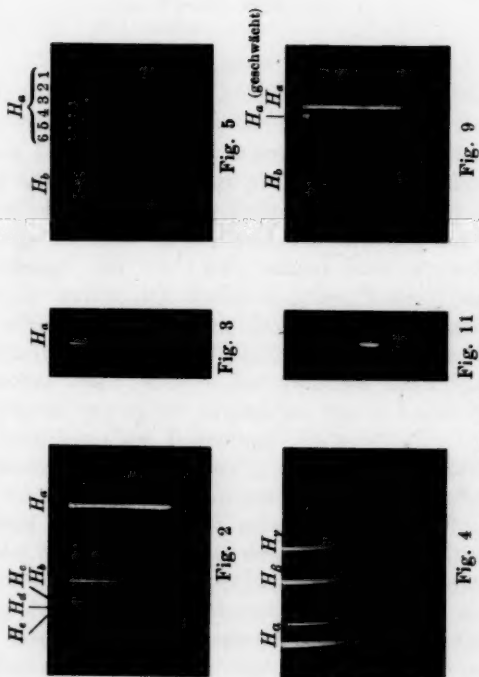
2) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 61. S. 716. 1920.

2. Bei Verwendung von dünnwandigen Glaskölbchen läßt sich der Stromdurchgang durch Glas bis zu Feldstärken hinauf verfolgen, bei denen die Leitfähigkeit über hundertfach größer ist, als bei niederen Feldstärken. Der Zusammenhang zwischen Widerstand und Feldstärke läßt sich durch die einfache Poolesche Beziehung gut wiedergeben.

3. Es wird über orientierende Versuche mit Kalkspat und Quarz bei hohen Feldstärken berichtet.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. März 1927)



Dopplerverschiebung
von H_a vergrößert